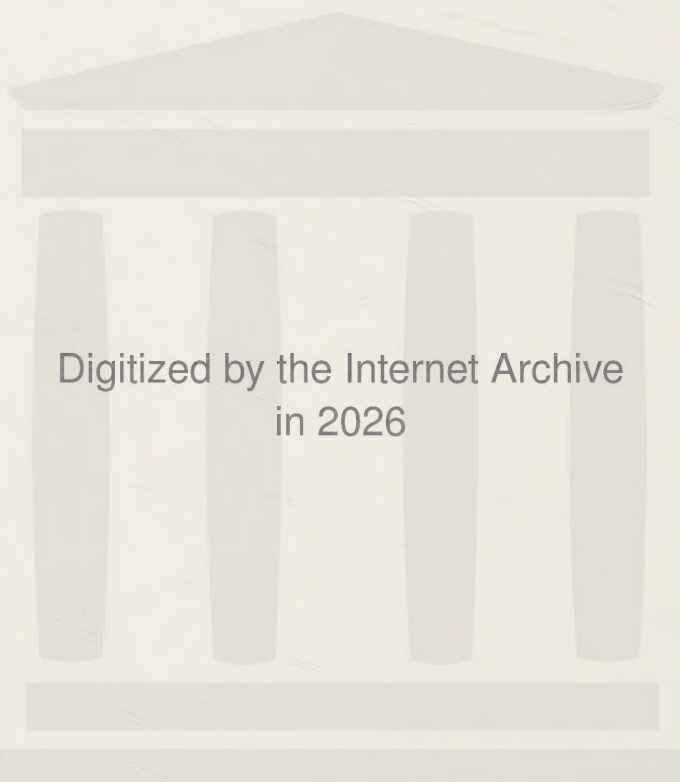


**Einfluß von Gitter-
störungen auf die
Reaktivität von
Graphit**

DIETRICH HORN

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553812_0023

Einfluß von Gitterstörungen
auf die Reaktivität von Graphit

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Dietrich Horn
aus Oppeln

München 1976



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.P. Boehm
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: **21. 12. 76**

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H.P. Boehm in der Zeit von November 1970 bis März 1976 ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H.P. B o e h m ,
möchte ich für viele wertvolle Anregungen bei der experimentellen Ausführung und Niederschrift dieser Arbeit und die angenehme Zusammenarbeit herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Glasbläsermeister A. Ochs für die Anfertigung der Apparaturen. Für die kameradschaftliche Zusammenarbeit danke ich den Mitarbeitern des Arbeitskreises Prof. Boehm.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. Einleitung	
1.1. Kristalline Modifikationen des Elementes Kohlenstoff	1
1.2. Erscheinungsformen des schwarzen Kohlenstoffs und Strukturfehler	4
1.3. Physikalische Methoden zur Charakterisierung des Ordnungszustands von Graphiten	7
1.4. Problemstellung	8
2. Graphitverbindungen	
2.1. Graphitverbindungen mit kovalentem Bindungscharakter	9
2.2. Graphitverbindungen, bei denen die aromatische Struktur erhalten bleibt	10
2.2.1. Einlagerung von Alkali- und Erdalkalimetallen .	11
2.2.2. Einlagerung von Metallchloriden	12
2.2.3. Einlagerung von Halogenen	12
2.2.4. Einlagerung von Säuren	14
3. Experimenteller Teil	
3.1. Beschreibung der untersuchten Graphite	16
3.2. Darstellung und Aufklärung der Struktur der Einlagerungsverbindung von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in Graphit	
3.2.1. Elektrochemische Oxidation und Aufnahme der Potentialkurven	22
3.2.2. Anfertigung von Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer	24
3.2.3. Bestimmung des Anion-Säure-Verhältnisses durch Auftriebsmessungen	28
3.2.4. Reaktion von Graphit mit einer Lösung von Kaliumdichromat in Trifluormethylsulfonsäure ..	32

	Seite
3.2.5. Volumenerfüllung der Anionen und Säuremoleküle in den Einlagerungsschichten von Graphit-Bisulfat, -Trifluormethylsulfonat und Graphitnitrat	34
3.3. Charakterisierung von Graphiten durch Potentialmessungen während der elektrochemischen Oxidation zu Graphitbisulfat	
3.3.1. Einleitung und Literaturübersicht	35
3.3.2. Versuchsanordnung	38
3.3.3. Theoretische Betrachtungen zu der gemessenen galvanischen Kette	41
3.3.4. Durchführung der Potentialmessungen und Auswertung der Versuchsergebnisse	47
3.3.5. Diskussion der Ergebnisse	49
3.3.5.1. Zusammenfassung der untersuchten Graphite in Gruppen mit ähnlichem Potentialverlauf	49
3.3.5.2. Reproduzierbarkeit der Potentialkurven	69
3.3.5.3. Einfluß der Stromstärke auf die Gestalt der Potentialkurven	70
3.3.5.4. Bereich der Überoxidation über die 1. Stufe hinaus	70
3.3.5.5. Diskussion des Potentialverlaufs bei Oxidations-Reduktionsexperimenten	71
3.3.5.6. Berechnung von Coulombschen Wechselwirkungsenergien zur Abschätzung der Möglichkeit des Auftretens einer Mischstruktur mit alternierenden Abständen der Einlagerungsschichten beim Graphitbisulfat	82
3.3.5.7. Überlegungen zur Verschiebung der Abszissenwerte bei den Flockengraphiten	88
3.3.5.8. Überlegungen zum Plateauverlauf in den Potentialkurven	89
3.3.5.9. Berechnung des Entropieeffekts einer ungeordneten Verteilung von Schichtpaketen zweier Stufen einer Einlagerungsverbindung	91

3.4.	Versuche zur Charakterisierung von Graphiten durch Oxidation mit Simons Reagenz	
3.4.1.	Theoretische Grundlagen	93
3.4.2.	Beschreibung der Apparatur und Ausführung der Messungen	97
3.4.3.	Auswertung und Diskussion	
3.4.3.1.	Auswertung der Meßergebnisse nach Oberlin und Méring	99
3.4.3.2.	Diskussion der Ergebnisse der Auswertung nach Oberlin und Méring	113
3.4.3.3.	Ableitung eines kinetischen Modells für die Oxidation von Graphiten mit Simons Reagenz	115
3.4.3.4.	Auswertung der Versuchsergebnisse nach dem kinetischen Modell	121
3.4.3.5.	Diskussion der Ergebnisse	125
3.5.	Konduktometrische Untersuchung der CO ₂ -Entwicklungsrate bei der Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure	
3.5.1.	Literaturübersicht	130
3.5.2.	Darlegung der Reaktionsbedingungen	131
3.5.3.	Beschreibung der Apparatur	133
3.5.4.	Durchführung der Messungen	135
3.5.5.	Auswertung der Versuchsergebnisse	136
3.5.6.	Diskussion	148
3.5.6.1.	Bestimmung der Aktivierungsenergien	148
3.6.	Mikrokalorimetrische Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs der Wärmetönung bei der Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure	
3.6.1.	Ziel der Untersuchungen	154
3.6.2.	Beschreibung des Kalorimeters	
3.6.2.1.	Funktionsweise des Mikrokalorimeters	154
3.6.2.2.	Abänderung des Reaktionsgefäßes	157
3.6.3.	Ableitung einer Beziehung zur Bestimmung der "Kinetik" der Wärmetönung	159

	Seite
3.6.4. Ausführung der Messungen	163
3.6.5. Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse	164
3.6.6. Vergleich der Kinetik von Wärmetönung und CO ₂ -Entwicklung bei der Reaktion von Gra- phiten mit Chromschwefelsäure	178
3.6.7. Fortsetzung der Diskussion	180
3.7. Bestimmung der Einlagerungsisothermen von HNO ₃ in zwei Graphite	
3.7.1. Versuchsanordnung und Ausführung der Messungen.	183
3.7.2. Ergebnisse und Diskussion	186
3.8. Versuche zur Einlagerung von CrO ₃ in Graphit ..	188
4. Zusammenfassung	190
5. Literaturangaben	194

1. Einleitung

1.1. Kristalline Modifikationen des Elementes Kohlenstoff

Dem Element mit der Ordnungszahl 12, Kohlenstoff, kann man mit Recht einen besonderen Rang unter allen anderen Konstituenten des Periodensystems zuerkennen. Kein anderes Element mit Ausnahme des Wasserstoffs ist auch nur annähernd in der Lage, eine solch ungeheure Vielfalt von Verbindungen einzugehen wie gerade dieses Element.

Einer der Hauptzweige der Chemie befaßt sich ausschließlich mit den Kohlenstoffverbindungen. Zu solcher Mannigfaltigkeit befähigt den Kohlenstoff die Eigenschaft, ausgedehnte Molekülgerüste durch Atombindungen zwischen seinen eigenen Atomen, auch unter Beteiligung anderer Elemente, ausbilden zu können. Die Erscheinung des Lebens, die höchste Organisationsform in der Natur, ist ohne Kohlenstoffverbindungen nicht denkbar.

Eine relative Vielfalt tritt auch beim Element Kohlenstoff selbst auf. Gegenwärtig sind mit einiger Sicherheit 6 verschiedene kristalline Phasen dieses Elementes bekannt.

Der Diamant stellt den Prototyp einer aliphatischen Verbindung dar: seine Kohlenstoffatome sind sp^3 -hybridisiert, jedes ist tetraedrisch von vier anderen umgeben und durch σ -Bindungen (Abstand $1,545[\text{\AA}]$) mit diesen verknüpft (1).

Die außerordentliche Härte und die Eigenschaft, ein Nichtleiter zu sein, werden aus dieser Bindungsstruktur verständlich. Der gewöhnliche Diamant ist kubisch kristallisiert, im reinen Zustand farblos und hat eine Dichte von $3,52 [\text{g/cm}^3]$ (2).

Außer der kubischen existiert noch eine hexagonale Modifikation des Diamanten, der Lonsdaleit (3 - 6). Er wurde in Bruchstücken von Meteoriten gefunden und ist auch schon synthetisiert worden (5). Lonsdaleit kristallisiert im Wurtzitgitter.

Zwei weitere, schwer zugängliche Modifikationen des "weißen" Kohlenstoffs sind Chaoit und "Kohlenstoff VI". Chaoit kommt wie Lonsdaleit in Meteoriten vor (7); er wurde in Gneisen im Nördlinger Ries gefunden, taucht aber auch als dünner weißer Überzug auf Graphitelektroden auf, die zur Erzeugung eines Lichtbogens verwendet worden sind.

Chaoit ist ein durchsichtiger Festkörper; er soll in der Raumgruppe $P6_3/mm$ kristallisieren. Seine Dichte wurde zu $3,41 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ berechnet (7). Er kann künstlich dargestellt werden durch Widerstandsheizung von Graphit auf hohe Temperatur (8) und durch Erhitzen mit einem Laser im Vakuum. Chaoit ist bei diesen Darstellungsverfahren durch Graphit verunreinigt, kann aber infolge seiner höheren Dichte durch Behandlung mit Methyljodid teilweise von diesem getrennt werden. Kürzlich wurde über die Darstellung von Chaoit durch Zersetzung von Acetylen an heißen Metalloberflächen berichtet (9).

Vom "Kohlenstoff VI" wurde erst 1972 etwas bekannt (10). Er wird nach dem gleichen Verfahren wie Chaoit synthetisiert; seine Struktur liegt zwischen diesem und Lonsdaleit. Man nimmt an, daß es sich um eine Modifikation des Chaoits mit verzerrem Kristallgitter handelt.

Ist der Diamant der Prototyp einer aliphatischen Verbindung, so kann man den Graphit, dessen Kristallstruktur allen schwarzen Kohlenstoffen zugrundeliegt, als Musterbeispiel einer aromatischen Verbindung bezeichnen.

Seine C-Atome sind sp^2 -hybridisiert und in planaren Sechs-

eckschichten angeordnet. Jedes Atom geht mit seinen drei nächsten Nachbarn trigonale σ -Bindungen ein (Bindungslänge $1,417 \text{ \AA}$), jedes 4. Elektron eines C-Atoms aber ist durch konjugierte π -Bindungen über die ganze Schicht delokalisiert, was die gute Leitfähigkeit des Graphits und seine grauschwarze, metallisch glänzende Farbe erklärt.

Die einzelnen Schichten sind parallel im Abstand von $3,354 \text{ \AA}$ übereinandergestapelt (11). Dieser Abstand entspricht relativ schwachen (van der Waalsschen) Wechselwirkungen (12), daher sind die Schichten auch leicht gegeneinander verschiebbar, was die Verwendung von Graphit als Schmiermittel ermöglicht. Die Dichte des Graphits beträgt $2,265 \text{ g/cm}^3$ (13); Graphit ist unter Normalbedingungen um $1,90 \text{ kJ/mol}$ stabiler als der Diamant.

Projiziert man die Lagen der C-Atome in den Graphitschichten auf eine Schichtebene, so erkennt man 3 verschiedene Lagen höchster Symmetrie der C-Atome einer Schicht zu denen einer anderen Schicht, wobei eine Lage deckungsgleich ist.

Bezeichnet man diese Schichtlagen mit A, B und C, so ergibt eine Schichtfolge mit den Lagen ABABAB usw. ein hexagonales Gitter; durch die Stapelfolge ABCABCABC usw. kann die rhomboedrische Modifikation des Graphits beschrieben werden. Von den beiden Modifikationen ist die rhomboedrische um $0,59 \text{ kJ/mol}$ weniger stabil; sie läßt sich durch intensives Mahlen aus dem hexagonalen Graphit herstellen, dabei läßt sich die rhomboedrische Modifikation bis auf 33 Mol-% anreichern (14). Erhitzt man einen rhomboedrischen Graphit auf 2000° bis 3000°C , so wandelt er sich in den hexagonalen um (15). Zersetzt man Graphit-Einlagerungsverbindungen durch Erhitzen oder durch Hydrolyse, so entsteht immer hexagonaler Graphit (14 - 17).

Graphit und Diamant sind allotrope Formen, man kann sie in-

einander umwandeln. Die Darstellung von Diamant aus Graphit gelang nach vielen vergeblichen Versuchen erst 1955 durch Erhitzen unter Hochdruck und Zusatz von Katalysatoren (18).

Im Phasendiagramm des Elementes Kohlenstoff wird auch eine metallische Hochdruckmodifikation vermutet, jedoch gelang ihre Darstellung bisher noch nicht (19; 20).

1.2. Erscheinungsformen des schwarzen Kohlenstoffs und Strukturfehler

Wie oben schon erwähnt, bilden ebene Sechseckschichten von C-Atomen mit einem delokalisierten System von π -Elektronen die Grundlage aller Erscheinungsformen des schwarzen Kohlenstoffs.

Als Graphite mit nahezu idealem Kristallgitter sind zu nennen der Flockengraphit von Ticonderoga (Einkristalle) sowie Kohlenstoffe, die sich, Kish genannt, aus Gußeisen abscheiden. Auch die thermische Zersetzung von Aluminiumcarbid führt zu einem sehr wenig gestörten Graphit.

Unterschiede zwischen den verschiedenen Graphiten ergeben sich z.B. aus der unterschiedlichen Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche in c- und a-Richtung des Gitters. Die Größenordnung dieser Bereiche läßt sich durch Messung der Halbwertsbreite entsprechender Röntgenreflexe abschätzen.

Sieht man vom Auftreten von Fehlstellen usw. einmal ab (sie werden weiter unten behandelt), so bleibt die Anordnung der C-Atome in Sechseckschichten (mit größerer oder kleinerer Ausdehnung in a-Richtung) im wesentlichen bei allen schwarzen Kohlenstoffen erhalten. Zu gravierenden Unterschieden in den Eigenschaften führen Stapelfehler in c-Richtung, die wegen der nur schwachen Wechselwirkungen in dieser Richtung

verhältnismäßig leicht entstehen können. Der rhomboedrische Graphit mit regelmäßiger Abweichung in der Stapelfolge vom hexagonalen Graphit ist oben schon besprochen worden.

Bei einer Vielzahl von Kohlenstoffen sind benachbarte Schichten zwar parallel zueinander angeordnet, doch fehlt sonst jede Ordnung in der Stapelfolge; die Schichten sind um die c-Achse unregelmäßig gegeneinander verdreht. Diese Anordnung, die man "turbostratisch" nennt, führt zu einer Schichtaufweitung von 3,35 [Å] auf 3,44 [Å] (21). Solche Kohlenstoffe mit fehlender dreidimensionaler Ordnung des Kristallgitters sind bei Röntgenstrukturuntersuchungen daran zu erkennen, daß nur Kreuzgitter- und (001)-Reflexe auftreten.

Zu den parakristallinen Kohlenstoffen, wie man diese Erscheinungsformen auch nennt, zählen z.B. Aktivkohlen, Koks, Ruß und Pyrokohlenstoff; sie werden technisch durch Pyrolyse kohlenstoffhaltiger Substanzen hergestellt. Bei den Rußen und beim Glanzkohlenstoff (Pyrokohlenstoff) (22) erfolgt die Pyrolyse aus der Gasphase durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen. Ruße werden auch durch Verbrennung von Erdgas oder Erdöl mit Luftsauerstoff durch Abschreckung der Flamme hergestellt.

Die Ruße (23 - 25) bestehen aus einer kugeligen Anhäufung von kohärent streuenden Teilchen, wobei die c-Achsen dieser Teilchen alle ungefähr in Richtung des Kugelmittelpunktes weisen. Ursache für diese Anordnung ist die Anlagerung von aromatischen Makromolekülen um als Keime fungierende Kohlenstoffpartikel bei der Rußbildung. Auch nach der Graphitierung der Ruße bleibt die Anordnung der Schichtebenen in der Weise erhalten, daß die Kugeloberfläche im wesentlichen aus den Basisflächen besteht.

Bei den Aktivkohlen sind kohärent streuende Teilchen miteinander zu größeren Aggregaten bis zu etwa 30 [Å] zusammenge-

wachsen; diese Aggregate sind wiederum miteinander verbunden und bilden so ein sehr porenreiches Gerüst aus (26).

Die meisten Elektrographite und Kunstkohlenstoffe werden durch Pyrolyse von geschmolzenen Aromatengemischen wie Steinkohlenteerpechen und Petrolpechen hergestellt. Bei dieser Pyrolyse aus flüssiger Phase liegen besonders günstige Voraussetzungen für eine spätere Graphitierung der so hergestellten Kohlenstoffe vor:

Es tritt ein Zwischenzustand (Mesophase) ein, in dem die aromatischen Makromoleküle nach Art der Flüssigkristalle bereits parallel zueinander angeordnet sind. Der durch die Pyrolyse entstandene Koks weist dann ebenfalls über größere Bereiche eine parallele Orientierung der C-Schichten auf und erleichtert so die anschließende thermische Graphitierung.

Ganz allgemein kann man Stapelfehler parakristalliner Kohlenstoffe durch Erhitzen über 2000°C vermindern oder beseitigen (ausheilen), so daß auf diese Weise graphitische Kohlenstoffe erzeugt werden können. Normalerweise tempert man bei der Graphitierung parakristalliner Kohlenstoffe auf etwa 2800°C , doch reicht selbst diese Temperatur nicht aus, um alle Fehlorderungen zu beseitigen.

Dies betrifft vor allem die Kristallbaufehler, die bisher noch nicht besprochen worden sind. Diese Gitterstörungen erfordern höhere Aktivierungsenergien zum Ausheilen, weil dazu das Aufbrechen von kovalenten Bindungen notwendig ist. Zu diesen Strukturfehlern zählen neben Leerstellen und Zwischenschichtatomen die Ausbildung von Stufen- und Schraubenversetzungen und das Auftreten von Knickstellen im Kristallgitter. Denkbar ist auch eine Verknüpfung von Graphitschichten durch nichtgraphitische C-C-Bindungen (27).

1.3. Physikalische Methoden zur Charakterisierung
des Ordnungszustandes von Graphiten

Neben der Verwendung als Schmiermittel, als Elektrodenmaterial in der metallurgischen Industrie und für andere Zwecke (z.B. Bau von Tiegeln und Apparaturen der chemischen Industrie, Schleifkontakte, Verbundwerkstoffe, Kohlenstofffasern) haben graphitische Materialien in neuerer Zeit auch in der Reaktortechnik Bedeutung erlangt.

Dort werden sie zur Herstellung von Brennelementen, von Reflektor- und Moderatorblöcken und sonstigen Bauteilen eingesetzt. Durch die Betriebsbedingungen (Neutronenbeschuß) sind diese Materialien starken strukturverändernden Einflüssen ausgesetzt.

Es ist deshalb wichtig, Methoden heranzuziehen, die eine möglichst reproduzierbare Aussage über das Ausmaß von Gitterstörungen liefern und möglichst mit geringem Aufwand durchführbar sind. Das gleiche gilt auch für die Beurteilung von graphitischen Materialien für andere Zwecke. Folgende physikalischen Methoden stehen u.a. zur Verfügung:

Die oben schon erwähnte Röntgenstrukturanalyse liefert Aussagen über die Gitterkonstanten und über die Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche (L_a und L_c), doch sind die wahren Kristallitdimensionen meistens größer, was elektronenmikroskopische Untersuchungen erkennen lassen.

Die Elektronenmikroskopie ist übrigens eine der besten Methoden; sie erlaubt bei Anwendung der Ätz-Dekorationstechnik (28) eine direkte Beobachtung von Strukturfehlern. Nachteilig ist allerdings, daß solche Verfahren sehr aufwendig sind.

Recht groß ist auch der Aufwand für eine genaue Auswertung

der Röntgenstrukturanalysen; der bloße Schichtabstand zeigt nur geringe Unterschiede für Graphite mit einem sehr unterschiedlichen Ausmaß von Gitterstörungen.

Andere Methoden sind Dichtebestimmungen und Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit, doch hängt diese im wesentlichen nur von der Teilchengröße ab. Weiter können die spezifischen Oberflächen und die Porenverteilung bestimmt werden.

Auch die Bestimmung mechanischer Eigenschaften (z.B. der Bruchfestigkeit) sowie des Verhaltens bei der thermischen Ausdehnung können zur Beurteilung von Graphiten herangezogen werden.

1.4. Problemstellung

Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit sind Versuche der Charakterisierung von Graphiten unterschiedlicher Kristallinität, d.h. mit einem unterschiedlichen Gehalt an Gitterstörungen, durch chemische Methoden. Es soll untersucht werden, welchen Einfluß die Gitterstörungen auf die Reaktivität der untersuchten Graphitproben bezüglich verschiedener Reaktionspartner haben.

Da im Rahmen dieser Arbeit Graphitverbindungen als Endprodukte oder als Zwischenverbindungen eine Rolle spielen und da außerdem die Struktur einer neuen Graphitverbindung näher untersucht wurde, soll im folgenden Abschnitt ein Überblick über die Graphitverbindungen gegeben werden.

2. Graphitverbindungen

2.1. Graphitverbindungen mit kovalentem Bindungscharakter

Es sind nur zwei nichtleitende Graphitverbindungen bekannt: Graphitoxid und Graphitfluorid (29 - 31).

Graphitoxid kann z.B. durch Reaktion von Graphit mit einem Gemisch von konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure erhalten werden. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist nicht exakt reproduzierbar; sie nähert sich einem O/C-Verhältnis von 1:2 und enthält immer Wasserstoff. Die Idealformel wurde beschrieben als $(C_8O_2(OH)_2)_n$ (30; 31). Die Schichtabstände sind auf 7 [Å] bis 8 [Å] aufgeweitet; die Sauerstoffatome scheinen z.T. zwischen meta-Stellungen der Ringe ätherartig gebunden zu sein, z.T. dürften sie als Keto- bzw. Enolgruppen vorliegen.

Graphitfluorid hat die Idealformel $(CF)_n$ (32); man erhält die Verbindung aus den Elementen. Jedes C-Atom bildet 3 C-C-Bindungen und eine C-F-Bindung aus, der Schichtabstand ist auf ca. 8 [Å] vergrößert.

$CF_{0,99}$ ist weiß, fluorärmere Produkte sind grau gefärbt; $CF_{0,68}$ schließlich ist schwarz (33; 34). Auch Produkte mit "Superstöchiometrie" sind erhältlich (35; 36); so gelangt man z.B. zu einer schneeweißen Verbindung der Formel $CF_{1,12}$ durch genaue Kontrolle der Reaktionstemperatur auf $627^{\circ}C \pm 3^{\circ}C$ (36)! Der Fluorüberschuß kommt durch die Ausbildung von CF_2 -Gruppen am Rand der Kohlenstoffschichten zustande.

Sowohl Graphitoxid als auch Graphitfluorid sollen eine gewellte Schichtstruktur mit C-Sechsringen in Sesselform haben, doch gibt es für das Graphitfluorid ein Zitat (35), nach dem es in Form eines cis-trans-verknüpften Cyclohexangerüsts in Bootstruktur vorliegt.

2.2. Graphitverbindungen, bei denen die aromatische Struktur erhalten bleibt

Der Umstand, daß die einzelnen Graphitschichten miteinander nur durch schwache Wechselwirkungen verbunden sind, gestattet das Eindringen vieler Molekül- und Ionenspezies zwischen die Schichten, wobei es, wenigstens zum Teil, zur Ionisierung des aromatischen C-Gerüsts durch Aufnahme von Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband oder durch Abgabe von Elektronen in dasselbe kommt.

Die Bildung einer Einlagerungsverbindung geht stets mit einer Vergrößerung des Schichtabstandes einher. Die Einlagerungsverbindungen behalten eine hohe Leitfähigkeit, die sogar noch höher ist als diejenige des Graphits. Die Ionisierung führt bei einigen Einlagerungsreaktionen zu farbigen Verbindungen.

In der Nomenklatur von Einlagerungsverbindungen ist von Stufen die Rede. Man versteht allgemein unter der n-ten Stufe einer Einlagerungsverbindung, daß in dieser auf eine eingelagerte Schicht n Graphitschichten folgen, dann tritt wieder eine Einlagerungsschicht auf usw. In einer dritten Stufe etwa sieht die Schichtfolge so aus: eingelagerte Schicht, drei Kohlenstoffschichten, eingelagerte Schicht, drei Kohlenstoffschichten usw.

Von manchen Einlagerungsverbindungen können mehrere definierte Stufen hergestellt werden. Nicht immer ist die Reaktion bis zur ersten Stufe möglich; so ist etwa bei einigen Verbindungen der Endpunkt der Einlagerung schon mit der zweiten Stufe erreicht, wenn erst jeder zweite Zwischenraum zwischen zwei Graphitschichten durch die eingelagerte Spezies besetzt ist.

2.2.1. Einlagerung von Alkali- und Erdalkalimetallen

Kalium (37), Rubidium und Caesium reagieren im elementaren Zustand mit Graphit unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß zu den entsprechenden Einlagerungsverbindungen, die äußerst empfindlich gegen den Einfluß von Luft und Wasser sind.

Als Beispiel für Farbe und Zusammensetzung einer solchen Verbindung seien die erste Stufe (C_8K , bronzefarben) und die zweite Stufe ($C_{24}K$, blau) der Kaliumverbindung erwähnt (38). Man kann die Alkalimetall-Graphit-Verbindungen als intermetallische Phasen auffassen (39).

Pflugmacher (40) fand, daß bei der Reaktion von Natrium mit verschiedenen stark gittergestörten Rußen die stärker gestörten bis zur Zusammensetzung $C_{10}Na$ reagierten, während die Reaktion mit weniger stark gestörten Rußen nur bis zu einer Zusammensetzung der ungefähren Formel $C_{30}Na$ führt.

Die Einlagerung von Kalium verläuft auch bei stark gestörten Kohlenstoffen noch bis zur ersten Stufe (25); der sehr stark gestörte Glanzkohlenstoff lagert noch bis zur zweiten Stufe ein (40).

Alle Alkali- und Erdalkalimetalle reagieren in flüssigem Ammoniak oder in wasserfreien Aminen zu Einlagerungsverbindungen der Zusammensetzung $C_{12}^M(NH_2R)_2$ (41), doch können auch höhere Stufen gebildet werden (42).

2.2.2. Einlagerung von Metallchloriden

Eine große Zahl von Metallchloriden kann in Graphit eingelagert werden (43 - 46), doch ist die Einlagerung, die durch Aufsublimieren des Metallchlorids auf den Graphit und anschließendes Tempern erfolgt, nur in einer Chloratmosphäre möglich.

Einige Metallchloride, wie z.B. FeCl_3 , SbCl_5 u.a. lagern sich zwar ohne besonderen Chlorzusatz zum Reaktionsraum in Graphit ein; sie spalten aber selbst unter den Reaktionsbedingungen Chlor ab.

Als Beispiel für die Formel einer ersten Stufe sei die des FeCl_3 -Graphits erwähnt: $\text{C}_{6,1}\text{FeCl}_3$; die Formel der zweiten Stufe lautet: $\text{C}_{12,2}\text{FeCl}_3$ (47). In der ersten Stufe sollen auf eine positive Ladung 70 C-Atome entfallen (48).

Die erste Stufe des AlCl_3 -Graphits lautet: $\text{C}_9 - 10\text{AlCl}_3$ (48), die Verbindung ist tiefblau, feuchtigkeitsempfindlich und gibt an der Luft HCl ab.

Pflugmacher (40) untersuchte den Einfluß von Gitterstörungen bei Rußen auf die Einlagerung von AlCl_3 und FeCl_3 . Mit nicht-graphitisierten Rußen konnten keine Einlagerungsverbindungen dargestellt werden, während graphitierte Ruße zu etwa 10 % reagierten.

2.2.3. Einlagerung von Halogenen

Graphitfluorid wurde bereits in Abschnitt 2.1. besprochen, es gehört nicht zu der hier behandelten Verbindungsklasse.

Chlor reagiert sehr langsam (in 90 Tagen bei -78°C) zu C_8Cl ; das Produkt ist nur unter dem Cl_2 -Sättigungsdruck und unterhalb -12°C beständig (49). Aus den Debye-Scherrer-Reflexen

wurde geschlossen, daß jede 2. Schichtlücke besetzt ist (49).

Hooley (50) untersuchte die Reaktion zwischen Chlor und Graphit mit einer Quarzfederwaage und fand das Verhalten zwischen -25°C und 20°C als charakteristisch für die Kondensation in einem Porensystem; er bezweifelt die Bildung einer Einlagerungsverbindung.

Schmeckenbecher (51) stellte andererseits fest, daß bei der Behandlung von mit Brom beladenem und anschließend bei Temperaturen bis 1000°C entgastem Graphit mit flüssigem Chlor die Suszeptibilität des Graphits erniedrigt wird und schloß daraus auf die Bildung einer Einlagerungsverbindung. Bei der Behandlung von Graphit mit Chlor und Spuren von HCl wird ebenfalls die Suszeptibilität erniedrigt (52).

Gasförmiges oder flüssiges Brom bildet mit Graphit eine Einlagerungsverbindung bis zur Formel C_{16}Br_2 ; bei diesem Produkt handelt es sich um eine 2. Stufe. Die Verbindung ist schwach blaugrau gefärbt und unter einer Bromatmosphäre stabil (53; 54). Die Identitätsperiode beträgt 10,4 Å.

Naturgraphite lagern Brom besser ein als Elektrographite (55). Pflugmacher (40) beobachtete bei der Aufnahme von Einlagerungsisothermen des Broms, daß Gitterstörungen der Graphite auf die Reaktivität einen starken Einfluß haben. Je besser der Graphit kristallisiert ist, um so deutlicher sind Stufen ausgeprägt. Auch die Isothermen fast aller Ruße enthalten mit dem Ordnungsgrad zunehmende Unstetigkeiten.

Nachteilig an dieser Meßmethode ist nur, daß die Aufnahme eines einzigen Meßpunktes bis zu zwei Tage dauert.

2.2.4. Einlagerung von Säuren

Graphitsalze (29) wie Graphitnitrat, -bisulfat, -perchlorat, -phosphat und -selenat bestehen aus positiv geladenen Kohlenstoffschichten und dazwischen eingelagerten Säuremolekülen und -anionen (56; 57). Je nach Oxidationsgrad folgen auf eine Einlagerungsschicht eine oder mehrere Graphitschichten (58).

Die Einlagerungsverbindungen von Säuren in Graphit werden im allgemeinen durch Oxidation des Graphits in Gegenwart der entsprechenden Säure hergestellt; daneben ist auch durch doppelte Umsetzung ein Austausch zwischen der einzulagernden Säure und einem anderen Graphitsalz möglich (59 - 63).

Als Oxidationsmittel dient im Falle des Graphitnitrats die Salpetersäure selbst. Wenn das Oxidationspotential der Säure nicht ausreicht, muß zusätzlich ein Oxidationsmittel wie z.B. Chromat eingesetzt werden. Auch eine elektrochemische Oxidation ist möglich.

Die Graphitsalze sind in Wasser und polaren Flüssigkeiten nicht beständig.

Essigsäure bildet kein Graphitsalz, doch ist die Bildung von Graphit-Trifluoracetat wegen der größeren Stärke von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ möglich (64). Notwendige Bedingung für die Möglichkeit einer Einlagerung ist außer einer gewissen Säurestärke auch die Oxidationsbeständigkeit der einzulagernden Säure, weshalb außer Fluorwasserstoff keine Halogenwasserstoffe eingelagert werden können.

Durch die Einlagerung werden bei den Graphitsalzen die Schichtabstände der C-Schichten auf etwa $8 \text{ \AA}$ aufgeweitet. Charakteristisch für die 1. Stufe ist eine blaue Farbe; die allgemeine Formel für eine 1. Stufe lautet $\text{C}_{24}^+ \text{X}^- \cdot n \text{HX}$.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Einfluß von Gitterstörungen auf die Bildung von Graphitsalzen und auf die Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure und Simons Reagenz zu CO_2 . Bei den letztgenannten Oxidationsreaktionen bildet das Graphitbisulfat ein Zwischenprodukt.

3. Experimenteller Teil

3.1. Beschreibung der untersuchten Graphite

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die zu den Untersuchungen verwendeten Graphite. Die Naturgraphite wurden von den Graphitwerken Kropfmühl zur Verfügung gestellt. Die graphitisierten Kokse stammen von der Firma Sigri, die Spektralkohle RW IV ist ein Erzeugnis der Ringsdorf-Werke. Hersteller der graphitisierten Ruße sind folgende Firmen: Cabot Corp., Boston, Mass. (Spheron I, graph.); Thermatonic Carbon Corp. (Thermax, graph.) und Degussa (Corax 3, graph.); die graphitierte Aktivkohle (Eponit, graph.) stammt ebenfalls von Degussa. Den genannten Firmen sei hiermit für die Bereitstellung der Proben gedankt.

Die Naturgraphite waren mit Ausnahme des "Rohgraphits" von Weinberg und der Kropfmühl-Kristallflocke auf einen Kohlenstoffgehalt von mindestens 99 % gebracht worden (chemische Reinigung durch Behandlung mit Flußsäure und Sodaschmelze). Die Dichte und der röntgenographisch nach Debye-Scherrer gemessene durchschnittliche Schichtabstand in c-Richtung (d_{002}) sind ein Maß für die Gitterperfektion. Die Identitätsperiode ist um so größer, je stärker der Graphit gestört ist, dementsprechend nimmt dabei die Dichte ab. Durch im Graphit enthaltene Verunreinigungen kann jedoch die Dichte verfälscht werden.

Tabelle 1 Zusammenstellung der untersuchten Graphite
(Quelle der Daten: (65, 91))

Graphit (in Klammern Kurzbezeichnung, falls verwendet, und C-Gehalt)	Dichte (g/cm ³)	Mittl. Schichtabstand $\bar{d}_{002}$ (Å)	Spez. Oberfläche (m ² /g)
1) Graphite natürlichen Ursprungs			
a) Große glänzende Plättchen (Flockengraphite, grobkristallin)			
Madagascar-Flockengraphit (Madagascar-Scale; 99,95 %)	2,253	3,3546 ±0,0007	0,3
China-Großflocke (99,3 %)	2,255	3,3543 ±0,0004	n.b.
Kropfmühl-Großflocke S 40 (Kropfmühl-Flinze; 99,7 %)	2,253	3,3541 ±0,0006	0,7
Kropfmühl-Kristallflocke (94 %) (besonders große Flocken)	n.b.	n.b.	n.b.
b) Feingemahlene Pulver, die glänzende Teilchen enthalten (gut kristallisiert)			
Ceylon-Stückgraphit "needles" (99,8 %)	2,266	3,3550 ±0,0003	3,1
Ceylon-Stückgraphit "soft" (99,1 %)	2,279	3,3548 ±0,0001	3,5
Reinstgraphit Kropfmühl AF = Kropfmühl-Flinze, äußerst fein gemahlen (Kropfmühl AF; 99,99 %)	n.b.	3,3546 ±0,0004	8,2
Reinstgraphit Kropfmühl 3000°C = Kropfmühl AF, bei 3000°C getempert (Kropfmühl 3000°C; 99,99 %)	n.b.	n.b.	n.b.
Reinstgraphit Kropfmühl UF 2 = Kropfmühl-Flinze, ultrafein gemahlen (Kropfmühl UF 2; 99,99 %)	n.b.	n.b.	n.b.
ČSSR-Flinzgraphit, gemahlen (ČSSR-Flinze; 99,0 %)	2,281	3,3557 ±0,0004	4,0

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Graphit (in Klammern Kurzbezeichnung, falls verwendet, und C-Gehalt)	Dichte (g/cm ³)	Mittl. Schichtabstand $\bar{d}_{002}$ (Å)	Spez. Oberfläche (m ² /g)
1) Graphite natürlichen Ursprungs			
c) Weinberg-Rohgraphit ; Pulver mit stumpfen Teilchen (92 %)	2,396	3,3561 ±0,0003	3,3
d) Erdige, sog. "amorphe" Graphite, feingemahlene Pulver von stumpfem, erdigem Aussehen, auch "Rohgraphite" genannt (schlechter kristallisiert, nach wachsenden Gitterstörungen geordnet)			
ČSSR-Rohgraphit "amorph" (ČSSR-Rohgraphit; 99,5 %)	2,247	3,3556 ±0,0004	6,5
Mexico-Stückgraphit "amorph" (Mexico-Stückgraphit; 99,0 %)	2,202	3,358 ±0,003	9,3
China-Rohgraphit "amorph" (China-Rohgraphit; 99,0 %)	2,190	3,358 ±0,003	14,8
Kaisersberg-Rohgraphit "amorph" (Kaisersberg-Rohgraphit; 99,4 %)	2,184	3,360 ±0,003	9,2
Trieben-Rohgraphit "amorph" (Trieben-Rohgraphit; 99,0 %)	2,197	3,360 ±0,003	9,4
e) Ceylon-Pudergraphit (99,99 %)	n.b.	n.b.	n.b.
2) Künstliche Graphite			
a) Graphitisierte Kokse, Temperungstemperatur 2800°C (Elektrographite, Aschegehalt zwischen 0,05 % und 0,5 %)			
Petrolnadelkoks 2800°C	2,252	3,3671	n.b.
Normaler Petrolkoks 2800°C	2,195	3,366	n.b.
Steinkohlenteerpechkoks 2800°C	2,202	3,367	n.b.
Sekundärpechkoks 2800°C	2,084	3,373	n.b.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

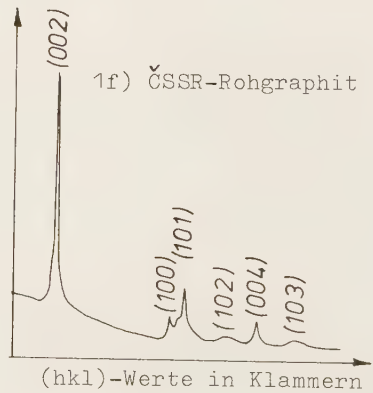
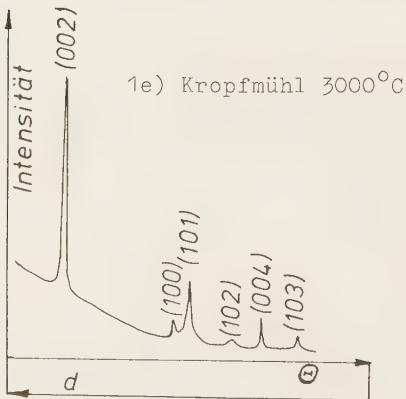
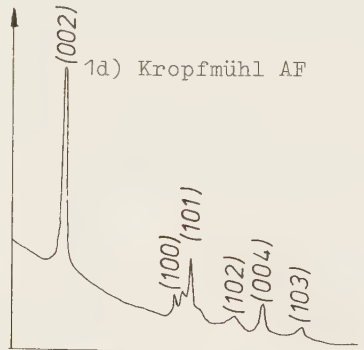
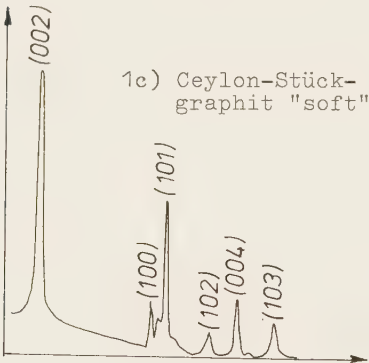
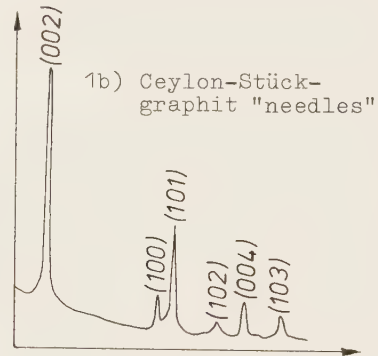
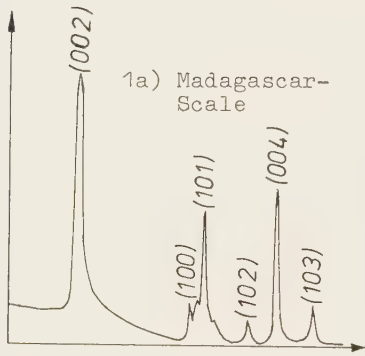
2) Künstliche Graphite
b) (Spektralkohle RW IV (Sägepulver)): Spektralreiner Graphit RW IV, praktisch reiner Kohlenstoff; das stabförmige Material wurde zersägt, verwendet wurde das Sägepulver
c) (Spheron I (graph. bei 3000°C)): Bei 3000°C graphitierter Ruß (Channel-black), sehr kleine Teilchen (spez. Oberfläche zwischen 100 m ² /g und 300 m ² /g)
d) (Corax 3 (graph.)): Graphitierter Ruß, hergestellt nach dem Furnace-Verfahren (Erdgas- oder Erdölflamme, die mit O ₂ -Unterschub brennt, wird mit Wasser abgeschreckt; Abscheidung des Rußes in Filtern)
e) (Thermax (graph. bei 1840°C, 2250°C und 3000°C)): Bei drei verschiedenen Temperaturen graphitierter Ruß; der Ruß wurde nach dem Thermalverfahren hergestellt (Zersetzung von Erdgas in der Gasphase an heißen Flächen)
f) (Eponit (graph. bei 2700°C)): Eine Aktivkohle, bei 2700°C getempert

Die Abbildungen 1a bis 1k zeigen den Einfluß von Gitterstörungen auf die Röntgenprofile von Graphiten. Mit Ausnahme von Abb. 1k sind die Reflexe (002) bis (103) dargestellt. Besonders beim (101)-Reflex erkennt man eine Verbreiterung und eine Abnahme der maximalen Intensität in Richtung zu den stärker gestörten Graphiten.

In der Gruppe der erdigen, "amorphen", sog. "Rohgraphite" ist die Linienverbreiterung beim Kaisersberg-Rohgraphit am stärksten ausgeprägt, etwas schwächer beim Mexico-Stückgraphit. Beim MSCP-Rohgraphit ist die Linienverbreiterung nur noch ganz schwach ausgebildet. (Nach Boehm (65) sind die (112)-Reflexe) bei den Rohgraphiten mit Ausnahme des Graphits von Weinberg verbreitert; dieser Graphit ist also weniger gestört als die übrigen Graphite dieser Gruppe. Die (001)-Reflexe sind nur bei den Graphiten von Kaisersberg und von Trieben merklich verbreitert).

In Abb. 1k ist am Beispiel des graphitierten Rußes Corax 3 die Abhängigkeit der Linienbreite der Reflexe (002) und (100) von der Graphitierungstemperatur dargestellt; man sieht deutlich, daß die Linien mit zunehmender Temperungstemperatur durch Ausheilen der Gitterstörungen schärfer werden.

Abbildung 1 Röntgenprofile (qualitativ) einer Auswahl der untersuchten Graphite (nach Pflugmacher (40))



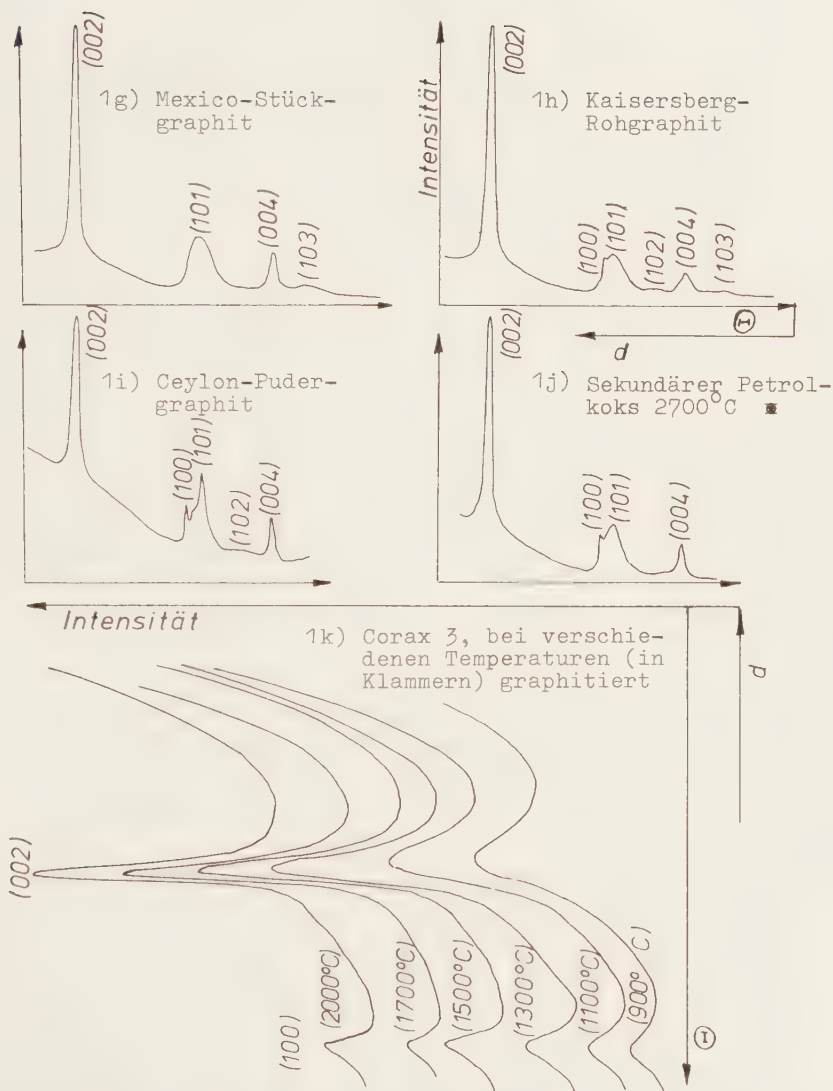


Abbildung 1 (Fortsetzung); Röntgenprofile (qualitativ) einer Auswahl der untersuchten Graphite (■ 1j) als Beispiel für einen graph. Petrolkoks, wurde selbst nicht untersucht); 1k): Röntgenprofile des graphitierten Rußes Corax 3 in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur (hkl = 002 und 100); nach Pflugmacher (40) (hkl-Werte in Klammern)

3.2. Darstellung und Aufklärung der Struktur der Einlagerungsverbindung von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in Graphit

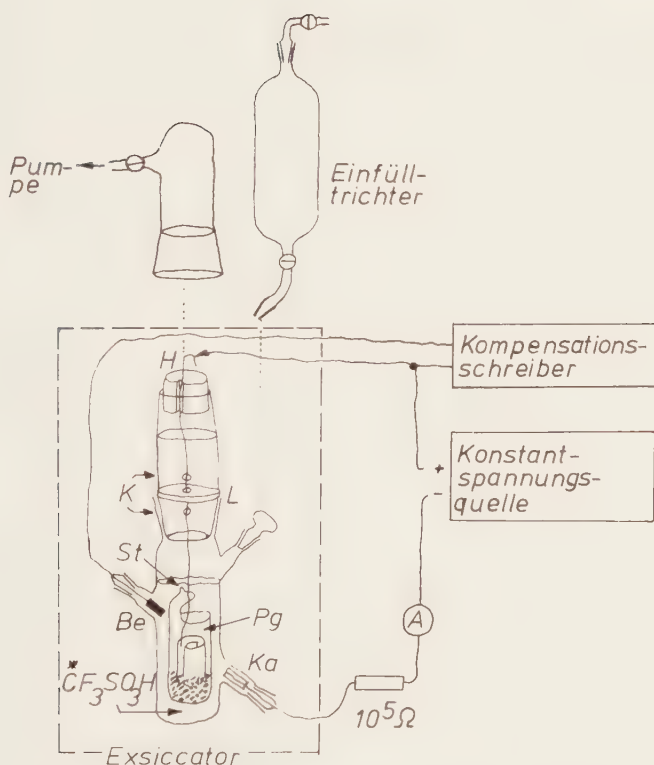
3.2.1. Elektrochemische Oxidation und Aufnahme der Potentialkurven

Aufgrund der Säurestärke (66; 67) war zu vermuten, daß auch Trifluormethylsulfonsäure in Graphit eingelagert werden könnte. Zu den Versuchen diente von FLUKA bezogene $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$; die an der Luft stark rauchende, hygroskopische Säure wurde nach Einwaage und Auflösen in Wasser mit n/10-Natronlauge titriert. Die Titration ergab nach Umrechnung der Säureäquivalente auf $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ einen "Säuregehalt" von ca. 101 %; es wird vermutet, daß dies auf leichte Verunreinigung mit einer anderen Säure von niederem Molekulargewicht oder dem Säureanhydrid zurückzuführen ist.

Die Versuchsanordnung ist aus Abb. 2 ersichtlich. Bei den Versuchen wurde auf Ausschluß von Luftfeuchtigkeit geachtet. Das ganze Gefäß wurde in einen Exsiccator mit Trockenmittel (Silicagel) gestellt; die Elektrodenzuleitungen führten durch einen Gummistopfen nach außen. Die Verwendung einer Konstantspannungsquelle (Konstanter 34 K 160 von Gossen) erlaubte es in Verbindung mit einem in Reihe geschalteten Widerstand, die Stärke des Oxidationsstroms konstant zu halten.

Das Potential zwischen der Probe und der Bezugsselektrode wurde in Abhängigkeit von der Zeit, d.h. vom Fortschritt der Oxidation, durch einen Kompensationsschreiber (Servogor RE 512 von Metrawatt) registriert. Diese Messung erfolgte stromlos. Die Versuchsanordnung ist in Abschnitt 3.3.2. näher beschrieben.

Die ersten Stufen der bekannten Einlagerungsverbindungen ent-



- A Amperemeter
 Be Bezugselektrode (Graphit)
 K Glaskugeln
 Ka Kathode (Pt)
 L Lochscheibe
 H Haken am Stromzuführungsdraht
 Pg Probengefäß mit Pt-Spirale als Anode
 St Glasstift am Probengefäß

* (oder conc. H_2SO_4)

Abbildung 2 Apparatur zur elektrochemischen Oxidation von Graphiten in Säuren, die Auftriebs- und Potentialmessungen gestattet

sprechen einer Oxidation zu C_{24}^{+} Anion $^{-}$. n Säuremoleküle, daher wurde die für diesen Oxidationsgrad aus der verwendeten Stromstärke berechnete Zeit des Stromdurchgangs eingehalten.

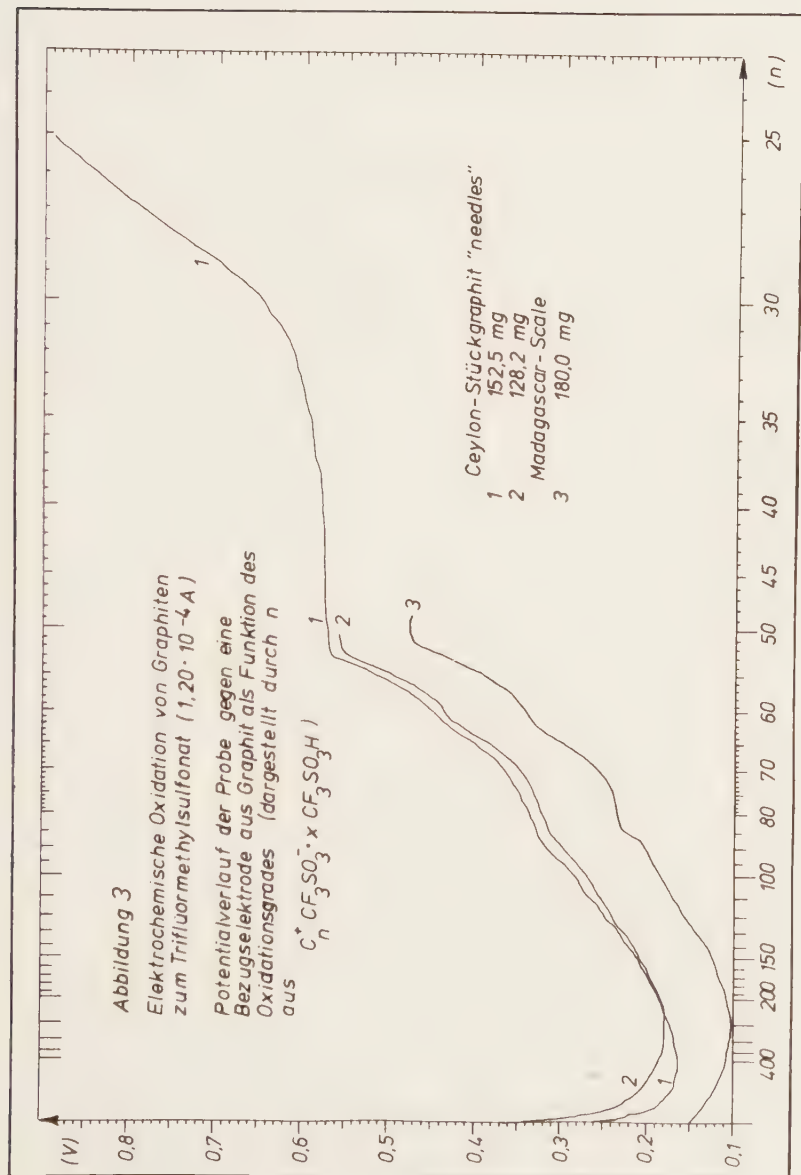
Bei einer Stromstärke von 1 [mA] trat das für die Vollendung der zweiten Stufe (in Analogie zum Graphitbisulfat, siehe Abschnitt 3.3.) erwartete Plateau (68) viel früher auf als erwartet. Die Probe war in einem zusammenhängenden Bezirk blau gefärbt (dies ist für die ersten Stufen der Einlagerungsverbindungen von Säuren charakteristisch), während der Rest noch aus einem Gemisch von höheren Stufen (und Graphit?) zu bestehen schien. Zum Zeitpunkt dieser Beobachtung hätte aber noch nicht einmal die Oxidation bis zur zweiten Stufe abgeschlossen sein sollen.

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen war also die Stromstärke von 1 [mA] (bzw. die entsprechende Stromdichte) zu groß für die Ausbildung des Gleichgewichts der verschiedenen Stufen in der ganzen Probensubstanz.

Deshalb wurde die Stromstärke auf 120 [μ A] herabgesetzt; Abb. 3 bringt die dabei resultierenden Potentialkurven. Man kann eine gute Übereinstimmung für den Zeitpunkt des Auftretens des Plateaus für die Vollendung der zweiten Stufe feststellen, er liegt nur etwas früher als erwartet (zwischen C_{51}^{+} ... und C_{53}^{+} ... statt bei $C_{48}^{+} CF_3SO_3^{-} \cdot n CF_3SO_3H$).

3.2.2. Anfertigung von Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer

Nach der elektrochemischen Oxidation bis zum berechneten Zeitpunkt für die erste bzw. zweite Stufe (bei 120 [μ A]) wurden Markröhrchen mit der Öffnung nach unten in das Probengefäß hineingesteckt. Nach Aufsetzen der Kappe (siehe Abbildung 2) wurde mit der Wasserstrahlpumpe (unter Zwischenschaltung



eines Trockenrohres) vorsichtig evakuiert. Nach Belüften des Systems war das Röhrchen mit der Suspension der Einlagerungsverbindung gefüllt. Nach Zentrifugieren des Markröhrchens und Zuschmelzen wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt.

Zur Kontrolle auf Filmschrumpfung nach Straumanis wurde z.T. im Anschluß an die Aufnahme der Einlagerungsverbindung ein Markröhrchen mit Diamantpulver in der Dunkelkammer einjustiert und der Film erneut belichtet. Die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen sind in den Tabellen 2 und 3 dargestellt (Cu-K α_1 ; Ni-Filter; Belichtungszeiten zwischen 6 [h] und 10 [h]; untersuchte Graphite: "Kropfmühl AF", "Kropfmühl 3000°C" und Ceylon-Stückgraphit "needles"):

Tabelle 2 Debye-Scherrer-Reflexe der ersten Stufe der Einlagerungsverbindung von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in Graphit

Int.	$2\theta (^{\circ})$	$\sin 2\theta$	$d_{hkl} (\text{\AA})$	hkl
s.st.	11,06	0,1919	4,018 (x 2 = 8,035)	002
st.	16,73	0,2878	2,679 (x 3 = 8,036)	003
m.	21,30	0,3633	2,122 (theor. 2,123)	100
m.	22,53	0,3831	2,012 (x 4 = 8,049)	004
m.	28,68	0,4798	1,607 (x 5 = 8,033)	005
schw.	35,13	0,5754	1,340 (x 6 = 8,039)	006
m.	38,80	0,6266	1,230 (theor. 1,225)	110
m.	39,35	0,6341	1,216 (ber. 1,211)	111

Tabelle 3 Debye-Scherrer-Reflexe der zweiten Stufe der Einlagerungsverbindung von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in Graphit

Int.	$2\theta (^{\circ})$	$\sin 2\theta$	$d_{hkl} (\text{\AA})$	hkl
s.st.	11,69	0,2026	3,804 (x 3 = 11,41)	003 (006)
st.	15,57	0,2684	2,827 (x 4 = 11,49)	004 (008)
schw.	21,33	0,3637	2,119 (theor. 2,123)	100
m.	27,96	0,4689	1,644 (x 7 = 11,51)	007 (00 14)
m.	38,93	0,6284	1,227 (theor. 1,225)	110

(Die Ausmessung der Diamant-Reflexe nach Straumanis führte zu einem Korrekturfaktor von 360/359,5)

Für die Identitätsperiode der ersten Stufe ergibt sich als Mittelwert

$$c_1. \text{ Stufe} = 8,038 [\text{\AA}]$$

Der Mittelwert für die Identitätsperiode der zweiten Stufe lautet

$$c_2. \text{ Stufe} = 11,47 [\text{\AA}]$$

(bzw. 22,94 [Å], d.h. das Doppelte, wenn man annimmt, daß analog zum Graphitbisulfat für die zweite Stufe die Schichtfolge ABEBAEABEBA usw. gilt, in der die C-Atome zweier Graphitschichten, die durch eine Einlagerungsschicht E voneinander getrennt sind, sich direkt gegenüberstehen, die l-Indizes wären dann zu verdoppeln; siehe Tabelle 3).

Weder für die erste noch für die zweite Stufe konnten die 001-Reflexe gefunden werden, obwohl eigens Pulveraufnahmen mit "Schirmchen" zur Auffindung der innersten Reflexe angefertigt wurden. Bei der zweiten Stufe waren die Reflexe für $hkl = 002$ und 005 (bzw. 004 und $00\ 10$ bei Annahme der doppelten Identitätsperiode) nicht zu entdecken; die entsprechenden Reflexe sind auch beim Graphit-Bisulfat sehr schwach.

Zusätzlich zu den obengenannten traten noch folgende, sehr diffuse Reflexe bei beiden Stufen auf: ein Reflex mit einem d-Wert von ca. 4,65 [Å], der durch die Packung der Säure bedingt ist, denn er erschien ebenfalls bei der Röntgenaufnahme der reinen $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und ein Reflex mit dem d-Wert 11,6 [Å]. Dieser zweite Reflex wurde ursprünglich für den 001-("002"-) Reflex der zweiten Stufe gehalten, doch erschien er nicht mehr bei der Aufnahme mit "Schirmchen".

Bei der Oxidation einer Graphitprobe bis zu der für die Vollendung der 2. Stufe berechneten Zeit mit 1 [mA] Stromstärke resultierte wieder das obenerwähnte Gemisch einer grauen und einer blauen Zone, d.h. die 1. und höhere Stufen. Diese Gemisch wurde mit einem Pt-Draht verrührt in der Hoffnung, daß die Umsetzung der Komponenten bis zum Gleichgewicht führen und schließlich nach längerem Stehenlassen doch noch die rei-

ne 2. Stufe ergeben würde. Die Röntgenaufnahme zeigte jedoch, daß ein Gemisch aus 1. und 2. Stufe entstanden war.

3.2.3. Bestimmung des Anion-Säure-Verhältnisses durch Auftriebsmessungen

Zur Strukturaufklärung des Graphit-Trifluormethylsulfonats war noch das Molverhältnis von Säureanion und Säure in den eingelagerten Schichten zu bestimmen.

Dieses Verhältnis wurde für das Graphitbisulfat immer mit 1:2 angegeben (69), nach einer neueren Untersuchung (70) liegt es jedoch bei 1:2,5. Ein ähnliches Ergebnis (1:2,4) wurde übrigens schon von den älteren Autoren (59) aus pyknometrischen Bestimmungen erhalten; diese neigten jedoch mehr zum ganzzahligen Verhältnis, dem aber analytische Untersuchungsmethoden zugrundelagen, die mit ziemlichen Fehlerquellen verbunden sind.

Die neuere Methode, die auch zur hier beschriebenen Bestimmung des Säure-Anion-Verhältnisses beim Graphit-Trifluormethylsulfonats herangezogen wurde, beruht auf Auftriebsmessungen (70). Zu dieser Methode führten folgende Überlegungen:

Es gelte:

m_1 = Masse des Leergefäßes (in Säure gewogen)

m_2 = Masse des mit dem Graphitsalz gefüllten Gefäßes (ebenfalls in Säure gewogen; das Gefäß wird jedesmal bis zum gleichen Punkt eingetaucht)

$$\Delta m = m_2 - m_1$$

m_{ox} = Masse

a_{ox} = Auftrieb

v_{ox} = Volumen

m_{gr} = Masse

v_{gr} = Volumen

d_{gr} = Dichte

} des Graphitsalzes (1. Stufe)

} der Graphiteinwaage

c_{ox} = Identitätsperiode des Graphitsalz-Schichtgitters

c_{gr} = Identitätsperiode des Graphits, d.h. das Doppelte des Abstands zwischen zwei benachbarten Schichtebenen

d_s = Dichte der Säure

$\Delta m = m_2 - m_1$ ist gleich der Differenz aus Masse und Auftrieb des Graphitsalzes:

$$\Delta m = m_{ox} - a_{ox} \quad (1).$$

Das Reaktionsschema für die Bildung der 1. Stufe lautet:



Daher gilt für das Massenverhältnis von Oxidationsprodukt und Einwaage:

$$\frac{m_{ox}}{m_{gr}} = \frac{24 \text{ Grammatome C} + 1 \text{ Val Säureanion} + x \cdot \text{Mole Säure}}{24 \text{ Grammatome C}} \quad (3)$$

Weiter gelten folgende Beziehungen:

$$v_{gr} = m_{gr}/d_{gr} \quad (4) \quad \text{und} \quad v_{ox}/v_{gr} = 2 (c_{ox}/c_{gr}) \quad (5),$$

weil bei Bildung der Einlagerungsverbindung der Graphit nur in c-Richtung, und zwar im Verhältnis der Graphit-Schichtabstände, ausgedehnt wird. Der Auftrieb ergibt sich aus:

$$a_{ox} = v_{ox} \cdot d_s = m_{gr} \frac{2 \cdot c_{ox} \cdot d_s}{c_{gr} \cdot d_{gr}} \quad (6).$$

Kombination der Gleichungen und Auflösen nach x ergibt:

$$x = \frac{\Delta m}{m_{gr}} \left(\frac{24 \text{ Grammatome C}}{1 \text{ Mol Säure}} \right) + d_s \left(\frac{2 c_{ox} \cdot 24 \text{ Grammatome C}}{c_{gr} \cdot d_{gr} \cdot 1 \text{ Mol Säure}} \right) - \frac{24 \text{ Grammatome C} + 1 \text{ Val Säureanion}}{1 \text{ Mol Säure}} \quad (7).$$

Folgende Werte sind einzusetzen:

$$d_{gr} \text{ (Graphit "Madagascar-Scale")} = 2,253 \text{ [g/cm}^3\text{]};$$

$$c_{gr} = 6,708 \text{ [Å]}; \quad c_{ox} \text{ (H}_2\text{SO}_4\text{)} = 7,98 \text{ [Å]}; \quad c_{ox} \text{ (CF}_3\text{SO}_3\text{H)} = 8,04 \text{ [Å]}.$$

Nach Einsetzen in Gl. (7) folgt:

$$x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,939 (\Delta m / m_{\text{gr}}) + 3,104 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right] d_{\text{H}_2\text{SO}_4} - 3,929 \quad (8) \text{ u.}$$

$$x_{\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}} = 1,921 (\Delta m / m_{\text{gr}}) + 2,044 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right] d_{\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}} - 2,914 \quad (9).$$

Im einzelnen wurden die Auftriebsmessungen wie folgt durchgeführt (siehe Abb. 2, S. 23): Vor Einfüllen der Säure mittels Tropftrichter wurde das Gefäß evakuiert, damit am Graphit keine Luftblasen hängenbleiben, die eine Wägung sinnlos machten. Ein zu starkes Vakuum führt jedoch zum Aufschäumen der Säure, wobei Graphit unter Verfälschung der Einwaage mitgerissen werden kann, deshalb darf nur vorsichtig evakuiert werden.

Nach der elektrochemischen Oxidation bis zur berechneten Zeit für die 1. Stufe werden die Elektroden von ihren Zuleitungen gelöst. Das Probengefäß Pg wird dann über den Haken H an einem Galgen befestigt, der seinerseits mit der Waagschale verbunden ist.

Von den beiden Kugeln K dient die untere zum Festhalten des Schliffteils bei der Einwaage und beim Bestimmen des Auftriebs. Das Loch L in der Scheibe am Schliffteil ist etwas enger bemessen als die Kugeln und kann durch die obere Kugel abgedichtet werden. Die Säure wird so auch nach Entfernung des Stopfens in den Zwischenphasen der Messung vor Luftfeuchtigkeit geschützt.

Beim Messen des Auftriebs hängt das Probengefäß am Galgen; das äußere Gefäß mit der Säure wird mittels einer Hebebühne in vertikaler Richtung gegen Pg bewegt, bis die Spitze des Glasstiftes St am Probengefäß mit ihrem Spiegelbild zur Dekkung kommt. Auf diese Weise wird immer das gleiche Volumen des Probengefäßes untergetaucht.

Die Füllhöhe der Säure und der Abstand der Kugeln K sind so bemessen, daß bei der Wägung die Kugeln die Lochscheibe nicht berühren. Natürlich darf auch der Pt-Draht während der Messung den Lochrand nicht streifen. Um die Zuverlässigkeit des Verfahrens zu prüfen, wurden folgende Versuche durchgeführt:

Das Gefäß wurde in verschiedenen Flüssigkeiten gewogen, um die erhaltenen Auftriebswerte miteinander zu vergleichen (Tabelle 4).

Tabelle 4 Auftriebsmessungen des Probengefäßes in verschiedenen Flüssigkeiten

Substanz	$d_{\text{pykn.}} (\text{g/cm}^3)$	Auftrieb (g)	Gefäßvolumen (cm^3) (aus Auftrieb/d)
Decalin	0,8770	0,9186	1,0475
Cyclohexanon	0,947	0,990	1,0480
H_3PO_4 (konz.)	1,700	1,780	1,0474
H_2SO_4 (konz.) (20,3°C)	1,835	1,922	1,0487

Die Übereinstimmung der Volumenberechnungen ist zufriedenstellend. Auftriebsmessungen brachten beim Bisulfat folgende Ergebnisse (Tabelle 5; siehe Gl. (8)):

Tabelle 5 Ergebnisse der Auftriebsmessungen nach der Oxidation zum Graphit-Bisulfat (1. Stufe)

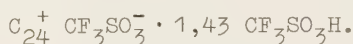
Δm (mg)	$n_{\text{graph.}}$ (mm ²)	$d_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (g/cm^3)	x
31,2	160	1,835	2,410
65,5	333	1,835	2,463
101,6	496	1,835	2,474

Die Werte von Aronson et al. (70) für das Bisulfat schwankten zwischen $x = 2,37$ für eine Einwaage von 25,5 [mg] und $x = 2,63$ für 29,2 [mg] Graphit. Die Auftriebsmessungen an Graphit-Trifluormethansulfonat ergaben schließlich folgende Werte (Tabelle 6; siehe Gl. (9)):

Tabelle 6 Ergebnisse der Auftriebsmessungen nach der Oxidation zum Trifluormethylsulfonat (1. Stufe)

Δm (mg)	m_{gr} (mg)	$d_{CF_3SO_3H}$ (g/cm ³)	x
157,7	364,7	1,715	1,422
206,9	470,0	1,714	1,435
177,9	408,3	1,714	1,426

Die erste Stufe der Einlagerungsverbindung von Trifluormethylsulfonsäure in Graphit wäre demnach zu formulieren als:



3.2.4. Reaktion von Graphit mit einer Lösung von Kaliumdichromat in Trifluormethylsulfonsäure

Zur Überprüfung des Oxidationsgrades der ersten Stufe des Graphit-Trifluormethylsulfonats wurde Graphit ("Madagascar-Scale") mit einem Überschuß von $K_2Cr_2O_7$ in CF_3SO_3H umgesetzt und durch jodometrische Titration der Verbrauch an Oxidationsmittel bestimmt.

Bei einer Bestimmung wurden 123,3 [mg] $K_2Cr_2O_7$ (entsprechend 25,15 [ml] n/10- $Na_2S_2O_3$ -Lösung) in 5 [ml] CF_3SO_3H gelöst. Nach Zugabe von 300,1 [mg] Graphit wurde geschüttelt; es entstand die blaue Einlagerungsverbindung der ersten Stufe.

Für weitere Versuche wurde Kaliumdichromat in einer größeren Menge CF_3SO_3H gelöst. Die Lösung verbrauchte bei der jodometrischen Titration 24,75 [ml] n/10-Thiosulfatlösung auf 5 [ml].

In allen Fällen wurde der Graphit in 5 ml CF_3SO_3H -Lösung von $K_2Cr_2O_7$ geschüttelt, 15 min stengelassen und die überstehende Chromatlösung in aliquoten Teilen (je 2 x 2 ml) wie üblich nach Zugabe von KJ mit n/10-Thiosulfatlösung titriert. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse:

Tabelle 7 Ermittlung des Oxidationsgrades der Einlagerungsverbindung von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in Graphit (1. Stufe)

E = Graphiteinwaage (mg)

V_{Anfang} = Verbrauch an $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung von 5 ml der Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ vor der Reaktion mit Graphit (ml)

V_{Ende} = Verbrauch an $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung von 5 ml der überstehenden Chromatlösung nach der Reaktion mit Graphit (ml)

Äqu_E = $(V_{\text{Anfang}} - V_{\text{Ende}}) : (10 \text{ ml/mval})$ = von der Einwaage verbrauchte Oxidationsäquivalente (mval)

M = $E / \text{Äqu}_E$ = Graphitmasse pro verbrauchtes Oxidationsäquivalent (mval/mg) = (g/val)

n = $M / (12,011 \text{ g})$ = Formelindex für die 1. Stufe
($\text{C}_n^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^- \dots$)

E	V_{Anfang}	V_{Ende}	Äqu_E	M	n
300,1	25,15	$2,5 \times 6,32 = 15,80$	0,935	321,0	26,7
198,1	24,75	$2,5 \times 7,26 = 18,15$	0,660	300,2	25,0
355,0	24,75	$2,5 \times 5,30 = 13,25$	1,150	308,7	25,7

Ein Vergleich mit dem Auftreten des Plateaus für die 2. Stufe in Abb. 3 bei dem Mittelwert $\text{C}_{52}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^- \dots$ legt nahe, die 1. Stufe als $\text{C}_{26}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^- \dots$ zu formulieren. Besenhard (71) fand allerdings mit einer Kalomel-Referenzelektrode eine gut ausgeprägte $\text{C}_{24}^+ \dots$ - Stufe bei der anodischen Oxidation von Graphit in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Berücksichtigt man den Wert $\text{C}_{26}^+ \dots$ statt $\text{C}_{24}^+ \dots$ in Gl. (7), so ergeben sich aus den Auftriebsmessungen die x-Werte 1,623; 1,637 und 1,628 (Durchschnittswert 1,629) für die Anzahl der auf ein Anion kommenden Säuremoleküle. Als Alternativformel für die erste Stufe des Graphit-Trifluormethylsulfonats resultierte so schließlich



doch ist die angewandte Methode mit Fehlerquellen behaftet, so daß die übliche Formulierung ($C_{24}^+ \dots$) ebenso wahrscheinlich sein dürfte.

3.2.5. Volumenerfüllung der Anionen und Säuremoleküle in den Einlagerungsschichten von Graphit-Bisulfat, -Trifluormethylsulfonat und Graphitnitrat

In den Graphitsalzen der allgemeinen Formel $C_{24}^+ X^- \cdot n HX$ für die erste Stufe kommt eine negative Ladung auf die Fläche F_{24} von 24 C-Atomen. Die Differenz D zwischen dem Abstand c_G zweier benachbarter Graphitschichten und dem Abstand c_E zweier C-Ebenen in einer Einlagerungsverbindung (mit einer Säure-Anionen-Schicht dazwischen) stellt den durch die eingelagerten Moleküle in c-Richtung ausgefüllten Platz dar.

Vernachlässigt man den Unterschied im Platzbedarf zwischen Säuremolekül HX und Anion X^- , so steht in einer eingelagerten Schicht das Volumen $F_{24} \cdot D$ für $(n+1)$ Säuremoleküle zur Verfügung. Die "Säuredichte" ϑ_E in der Einlagerungsschicht ergibt sich aus der Loschmidt'schen Zahl N_L und der Molmasse MG_{HX} der Säure zu

$$\vartheta_E = \frac{MG_{HX} \cdot (1+n)}{N_L \cdot F_{24} \cdot D} \quad (10).$$

Die Ergebnisse der Berechnung von ϑ_E für die untersuchten Graphitsalze und für Graphitnitrat (siehe Abschnitt 3.7.) sind in Tabelle 8 zusammengefaßt, die wahre Säuredichte ϑ_{HX} dient zum Vergleich. ($F_{24} = 62,88 \cdot 10^{-16} [cm^2]$).

Tabelle 8 Berechnung der Volumenerfüllung der Säure in der Einlagerungsschicht verschiedener Graphitsalze

HX	c_E [$10^{-8} cm$]	c_G [$10^{-8} cm$]	$D = c_E - c_G$ [$10^{-8} cm$]	(1+n)	MG_{HX} [g/mol]	ϑ_E [g/cm ³]	ϑ_{HX} [g/cm ³]
H ₂ SO ₄	7,98	3,35	4,63	3,44	98,08	1,92	1,86
CF ₃ SO ₃ H	8,04	3,35	4,69	2,43	150,1	2,05	1,72
HNO ₃	7,79	3,35	4,44	4,0	63,0	1,50	1,50

3.3. Charakterisierung von Graphiten durch Potentialmessungen während der elektrochemischen Oxidation zu Graphitbisulfat

3.3.1. Einleitung und Literaturübersicht

Bei der elektrochemischen Darstellung von Graphitsalzen wird die Graphitprobe in der betreffenden Säure als Anode geschaltet (59, 72). Dieses Verfahren kann zur Charakterisierung von Graphiten unterschiedlich guter Kristallinität ausgenutzt werden, indem man parallel zum Fortschritt der Oxidation das elektrische Potential der Probe verfolgt.

Ubbelohde (68) wies 1963 auf diese Möglichkeit hin. Der Versuchsaufbau ist aus Abb. 4 ersichtlich: Die Graphitprobe als Anode und eine Pt-Kathode befinden sich in der einzulagernden Säure und sind an eine Spannungsquelle angeschlossen, die für konstante Stromstärke sorgt, so daß die Oxidation proportional zur Zeit fortschreitet.

Gemessen wird die Potentialdifferenz zwischen der Graphitprobe und einer ebenfalls in der Säure befindlichen Bezugs-elektrode. Ubbelohde verwendete hierfür ein Stück Pyrographit, doch sind je nach Ziel der Messung auch andere Referenzelektroden zu gebrauchen. Die Potentialdifferenz wird mittels eines Kompensationsschreibers stromlos gemessen und als Funktion der Zeit registriert.

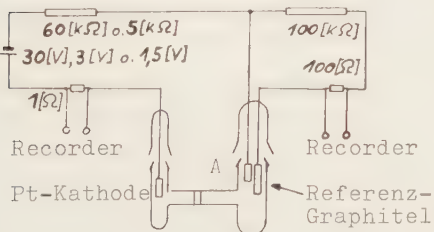


Abbildung 4

Versuchsaufbau zur Messung der Potentialkurven bei der elektrochemischen Oxidation von Graphiten (nach Ubbelohde (73))

Referenz-Graphitelektrode; (A = Graphitprobe = Anode)

Ganz allgemein steigt die so gemessene Spannung mit dem Fortgang der Oxidation an, die Potentialkurven sind jedoch nicht stetig, sondern durch verschiedene Unstetigkeitsstellen, wie Plateaus und Wendepunkte, gekennzeichnet. Das Erscheinungsbild hängt dabei außer von der Art der dargestellten Einlagerungsverbindung (Ubbelohde untersuchte auf diese Weise neben dem Graphit-Bisulfat auch das Chlorsulfonat, das Selenat, das Perchlorat u.a.) auch vom eingesetzten Probematerial ab:

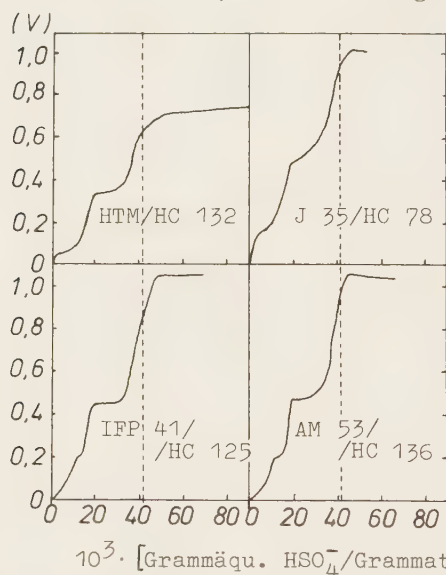


Abbildung 5

Charakteristische Potentialkurven bei Verwendung verschiedener Probematerialien zur elektrochemischen Oxidation zum Graphit-Bisulfat (nach Ubbelohde (73))

HTM/HC 132: Pyrographit (Handelsware)

IFP 41/HC 125: HTM-Graphit, unter Druck getempert (2900°C)

J 35/HC 78: Aus Methan an heißer Fläche (2150°C) abgeschiedener Graphit

AM 53/HC 136: Pyrographit, aus Methan an heißer Fläche (2150°C) abgeschieden, in situ unter Streckung bei 3200°C getempert

Charakteristisch für alle Messungen ist das Einsetzen eines Plateaus ganz in der Nähe des Zeitpunktes, für den man die vollständige Oxidation bis zur 2. Stufe der Einlagerungsverbindung berechnet (Abb. 6). Für weitere Plateaus, die dementsprechend der Vollendung der 3. und 4. Stufe zugeordnet werden könnten, sind die Abweichungen von den errechneten Zeitpunkten größer. Wo die 1. Stufe vollendet sein sollte, fin-

det sich kein Plateau, wohl aber etwas später bei Fortsetzung der Oxidation über die erste Stufe hinaus (wenn auch nicht in allen Fällen). Dieses zusätzliche Plateau ist einer noch nicht ganz geklärten Reaktion zuzuordnen (siehe Abschnitt 3.3.5.5.). Bei allen Messungen kommt es schließlich zu einem steilen Anstieg des Potentials; die Zersetzungsspannung der Säure wird erreicht und es entwickelt sich Sauerstoff.

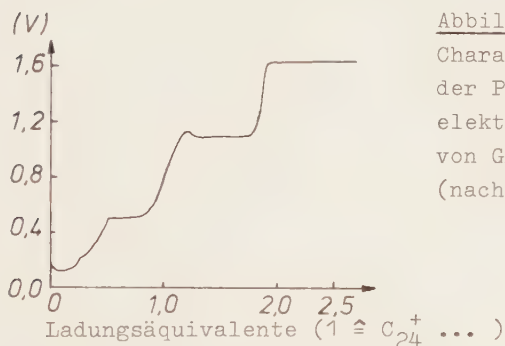


Abbildung 6

Charakteristischer Verlauf der Potentialkurve bei der elektrochemischen Oxidation von Graphit in Schwefelsäure (nach Ubbelohde (68))

Ubbelohde empfahl diese Methode zur Charakterisierung von Graphiten mit verschiedenem Kristallisationscharakter wegen der bemerkenswerten Unterschiede in der Kurvengestalt. Eine befriedigende Deutung aller Einzelheiten des Kurvenverlaufs dürfte zwar nicht möglich sein, doch ist auch so eine Zuordnung von Kurvengestalt und Kristallinität möglich: Man untersucht Graphite mit bekannter Struktur und betrachtet die erhaltene Potentialkurve als charakteristisch für die gegebene Struktur. Einem unbekannten Graphit mit ähnlicher Kurvenausbildung könnte dann eine ähnliche Kristallstruktur zugeordnet werden.

Günstig ist, daß diese Messungen bei Wahl einer geeigneten Stromstärke recht schnell durchgeführt werden können (etwa im Vergleich zu Messungen der Einlagerungsisothermen von Brom (40) oder Salpetersäure (siehe Abschnitt 3.7.)). Ubbelohde (73) bemerkte noch einschränkend, daß das Verfahren insoweit nur beschränkt anwendbar sei, als durch die Aufblä-

hung während der Oxidation der Kontakt zur Stromzuführung (die aus einem in eine Bohrung der Graphitprobe geführten Pt-Draht besteht) nicht aufrechterhalten werden könne. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb eine andere Ausführung des Probenkontaktes zur Anode verwendet.

Aronson u.a. benützten solche Potentialmessungen bei der Bestimmung des Mengenverhältnisses Säure/Anion in Graphitperchlorat und -bisulfat (70) sowie zur Berechnung thermodynamischer Daten für die Reaktion zwischen verschiedenen Stufen des Bisulfats (74). Als Bezugselektrode wurde bei den letztgenannten Versuchen eine $\text{Hg-Hg}_2\text{SO}_4$ -Elektrode verwendet (diese Ergebnisse werden in Abschnitt 3.3.3. zur theoretischen Berechnung der Potentialwerte verschiedener Stufengleichgewichte des Graphitbisulfats gegen eine Graphitelektrode herangezogen): EMK-Messungen bei verschiedenen Temperaturen dienten zur Berechnung der Werte für ΔG , ΔH und ΔS von Reaktionen wie



usw. Zur Umrechnung der Meßergebnisse wurden Literaturdaten für die EMK zwischen einer $\text{Hg-Hg}_2\text{SO}_4$ - und einer Wasserstoffelektrode benützt (75). Auch thermodynamische Daten zur Reaktion von Alkalimetall-Graphit-Einlagerungsverbindungen wurden aus Potentialmessungen abgeleitet (76).

Ältere Literaturangaben über das Thema sind bei Hennig und Rüdorff zu finden (29, 58, 77).

3.3.2. Versuchsanordnung

Die verwendete Apparatur (Abb. 2, S. 23) entspricht der von Ubbelohde beschriebenen Anordnung, doch wird die Probe in einem besonderen Gefäß untergebracht, das auch die Untersuchung feinflockigen und pulvrigen Materials erlaubt. Der Strom wird nicht durch einen mittels einer Bohrung am Graphit befestigten Pt-Draht zugeführt, sondern durch ein spiralig um

eine senkrechte Achse gewundenes, in das Probengefäß Pg hineinragendes Pt-Blech. Das Blech wird mit dem Probenmaterial zugeschüttet und stellt so den Kontakt zum Graphit her. Der Kontakt der Graphitteilchen untereinander ermöglicht die anodische Oxidation auch entfernterer Partien der Probe, wie aus den Messungen hervorgeht und wie der Augenschein zeigt (Blaufärbung).

In einer früheren Anordnung war die Stromzuführung als Pt-Blech am Boden des Probengefäßes ausgebildet, doch stellte sich heraus, daß dies zu einer unruhigen, viele Zacken aufweisenden Meßkurve führte. Eine Erklärung hierfür bietet die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit beim Graphit und seinen Einlagerungsverbindungen:

Der beste Kontakt zwischen der Graphitprobe und dem metallischen Leiter ist sicher dann gegeben, wenn das Metall mit den Randzonen der Schichtebenen in Berührung kommt. Bringt man nun Graphitflocken in ein Gefäß, so lagern sich die Teilchen mit ihren Schichtebenen annähernd parallel zur Bodenfläche. Ein Platinboden hätte dann im wesentlichen nur mit den Basisflächen der Graphitteilchen Kontakt, also gerade in Richtung der geringsten Leitfähigkeit. Bei Verwendung der Spirale mit vertikaler Anordnung des Pt-Blechtes wird dieses in Richtung der Schichtebenen von den Probenteilchen berührt und die Meßkurven verlaufen ruhig.

Auch für die Kathode wird ein Pt-Blech verwendet (Ka), dieses befindet sich direkt in der Schwefelsäure (ohne Zwischenschaltung einer Fritte). Bei längerer Oxidation ist die Gegend um die Kathode durch Schwefelausscheidung milchig getrübt, doch reicht diese "Wolke" nicht bis zur Graphitprobe, so daß auch eine Beeinträchtigung der Anodenreaktion durch an der Kathode entstandene reduzierende Spezies (SO_2 , S_4^{2-}) wenig wahrscheinlich ist.

Bei den Versuchen diente zur Erzielung einer konstanten

Stromstärke eine Konstantspannungsquelle (Konstanter, Typ 34 K 160, Firma Gossen). Die Zwischenschaltung eines Stöpselrheostaten (80 k Ω) verminderte den Einfluß von Widerstandsänderungen des Systems auf die Stromstärke. Die gewünschte Stromstärke wurde mit Hilfe eines Amperemeters (Normatest) eingestellt.

Zusätzlich wurde die Genauigkeit dieses Gerätes für die am häufigsten verwendete Stromstärke (1 [mA]) durch ein Silbercoulometer wie üblich (20-%ige AgNO₃-Lösung, Waschen mit dest. Wasser, Trocknen bei 150°C) überprüft (Tabelle 9):

Tabelle 9 Coulometrische Bestimmung der Stromstärke;
Dauer des Stromflusses: 24^h28^{min} = 88080 [sec]

<u>Platintiegel</u>	<u>(g)</u>	<u>Silberstab</u>	<u>(g)</u>
leer	17,0976	vorher	17,7065
mit Silber	17,2001	nachher	17,6032
Silberabscheidung	0,1025	Silberverlust	0,1033
Silberumsatz gemittelt: 102,9 mg			

Aus der Faraday-Konstanten (96493 [(A·sec)/mol]) und dem Atomgewicht des Silbers (107,87 [g/mol]) ergibt sich die tatsächliche Stromstärke I zu:

$$I = \left(\frac{102,9 \cdot 96493}{107,87 \cdot 88080} = 1,045 \right) \text{ [mA]} \quad (12).$$

Diese Stromstärke wurde der Auswertung zugrundegelegt.

Als Bezugsselektrode Be diente wie bei Ubbelohde ein mit einem Pt-Draht verbundenes Stück Pyrographit. Um die Messung zu vereinfachen und zu beschleunigen, wird die Potentialmessung durchgeführt, ohne dabei den Oxidationsstrom abzuschalten. Dadurch ist zwar das gemessene Potential von der Probe her immer mit einer Überspannung behaftet, d.h. die erhaltene Kurve ist gegenüber der EMK-Kurve, die man bei abgeschaltetem Oxidati-

onsstrom erhielt, in Richtung höherer Spannungswerte verschoben, doch wird die Kurvengestalt selbst dadurch kaum beeinflusst.

Es kommt aber, um Unterschiede zwischen den verschiedenen Graphiten festzustellen, auf das Erscheinungsbild der Kurve an und nicht auf die exakten EMK-Werte, da ja keine thermodynamischen Daten abgeleitet werden sollen und können (mit Ausnahme vielleicht der Flockengraphite, für solche Berechnungen genügte im Bedarfsfalle die Messung einzelner ausgewählter EMK-Werte, siehe Abschnitt 3.3.3.). Die gleiche Überlegung führte auch zur Verwendung der einfacheren Graphit-Bezugselektrode anstelle etwa einer Kalomel-Elektrode.

Obwohl demnach nicht direkt die EMK der verwendeten galvanischen Kette gemessen wird, folgen in Abschnitt 3.3.3. einige Überlegungen zur Theorie dieser Kette.

3.3.3. Theoretische Betrachtungen zu der gemessenen galvanischen Kette

Sieht man von den Zeitpunkten ab, in denen die Oxidation gerade bis zu einer definierten Stufe fortgeschritten ist, so liegen an der Anode immer zwei, und zwar zwei in der Ordnungszahl ihrer Stufen benachbarte Phasen der Einlagerungsverbindung vor, also etwa die 1. und die 2., die 3. und die 4. Stufe usw.

Ein solches System mit zwei im Gleichgewicht miteinander stehenden festen Phasen sollte, unabhängig von den Mengenverhältnissen, stets das gleiche chemische bzw. elektrochemische Potential haben. Zur obenerwähnten Ableitung der thermodynamischen Größen für das Graphit-Bisulfat benützten Aronson und Mitarbeiter (74) diesen Ansatz.

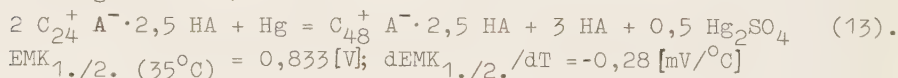
Dazu wurde für ein gegebenes Stufenpaar zur Berechnung der

EMK-Wert ausgewählt, der dem zugehörigen Plateau entspricht. Ein solches Plateau folgt z.B. auf eine längere Strecke nach dem für die Vollendung der 2. Stufe berechneten Zeitpunkt; es entspricht dem Gleichgewicht zwischen der 1. und der 2. Stufe. Die bei gut kristallisierten Graphiten beobachtbaren beiden Plateaus, die vom Reaktionsablauf her gesehen vor dem eben genannten erscheinen, sind gegenüber den für die Vollendung der 3. bzw. 4. Stufe berechneten Zeitpunkten etwas verschoben, und zwar in Richtung eines geringeren Oxidationsgrades der Probe.

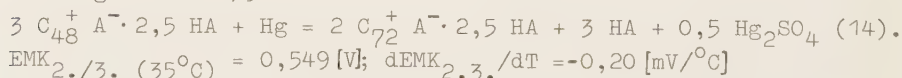
Diese Plateaus werden aber durch Analogieschluß trotzdem den Gleichgewichten zwischen 2. und 3. bzw. zwischen 3. und 4. Stufe der Einlagerungsverbindung zugeordnet. Da die Plateaus nur über eine kurze Strecke verlaufen, wählt man als zugehörigen EMK-Wert jeweils einen direkt nach der Unstetigkeitsstelle liegenden Punkt.

Die bei 35°C ermittelten EMK-Werte und die zugehörigen "virtuellen" Reaktionsgleichungen lauten bei Verwendung einer Hg-Hg₂SO₄-Bezugselektrode (74) wie folgt (zur Abkürzung wird statt "HSO₄" nur "A" geschrieben):

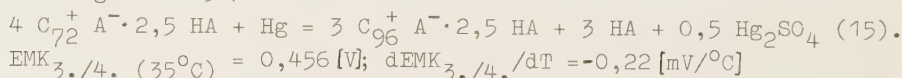
Gleichgewicht 1./2. Stufe



Gleichgewicht 2./3. Stufe



Gleichgewicht 3./4. Stufe



Gleichgewicht der Initialreaktion

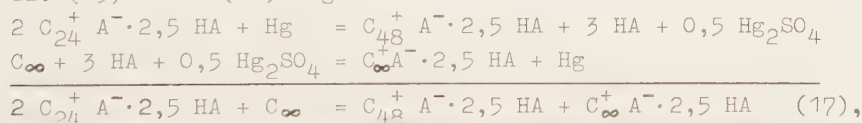


$$EMK_{Init.} (35^{\circ}C) = 0,370 [V]; dEMK_{Init.}/dT = -0,22 [mV/^{\circ}C]$$

Die EMK-Werte wurden nach Abschalten des Oxidationsstromes bestimmt. Gl. (16) bedarf noch einer Erläuterung. Sie stellt den Vorgang dar, der bei Beginn der Oxidation abläuft: Eine einzelne Einlagerungsschicht schiebt sich zwischen im Verhältnis zu ihrer eigenen Masse unendlich viele Kohlenstoffschichten des reinen Graphits. Aronson und Mitarbeiter (74) korrelieren diese "Initial-Einlagerungsverbindung" mit der direkt nach Beginn der Oxidation gemessenen EMK.

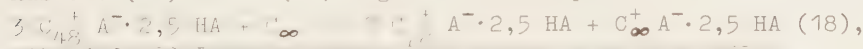
Für die Ableitung der Vorgänge an d e r galvanischen Kette, die den hier besprochenen Messungen zugrundeliegt (d.h. bei Verwendung einer Bezugselektrode aus Graphit) scheint nun eine Kombination aus Gl. (13) bis (16) geeignet:

Gl. (13) - Gl. (16) ergibt:



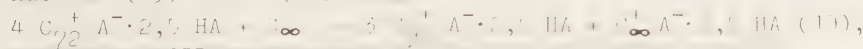
$$EMK_{1./2.//Init.} (35^{\circ}C) = (0,833 - 0,370 = \underline{0,463}) [V].$$

Aus Gl. (14) - Gl. (16) ergibt sich entsprechend:



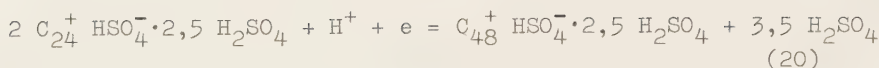
$$EMK_{2./3.//Init.} (35^{\circ}C) = (0,549 - 0,370 = \underline{0,179}) [V].$$

Aus Gl. (15) - Gl. (16) folgt:



$$EMK_{3./4.//Init.} (35^{\circ}C) = (0,456 - 0,370 = \underline{0,086}) [V].$$

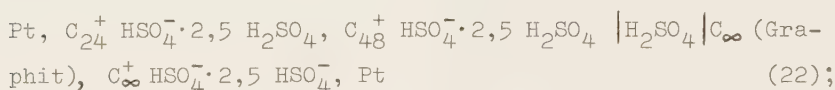
Nun läßt sich Gl. (17) beispielsweise als Summe der beiden Halbelement-Gleichungen:



für die Anode und



für die Kathode schreiben. Die entsprechende galvanische Kette lautet dann:



die Ausdrücke für die galvanischen Ketten der anderen Stufengleichgewichte in Bezug auf eine Graphit-Referenzelektrode lauten entsprechend.

Die Formulierung erscheint sinnvoll, da mit Graphit als Bezugselektrode bei leitender Verbindung mit dem Gleichgewichtsgemisch zum stromliefernden Element ein Vorgang nach Gl. (17), Gl. (18) usw. (je nach dem erreichten Oxidationsgrad der Einlagerungsverbindung) die Anfangsphase der Reaktion darstellen dürfte.

Aus den EMK-Werten der Gll. (13) bis (16), die sich auf eine Temperatur von 35°C beziehen, lassen sich die EMK-Werte in den Gll. (17) bis (19) auf 21°C korrigieren, wenn man den Temperaturgang in den Gll. (13) bis (15) einerseits und in Gl. (16) andererseits miteinander vergleicht.

Nur zwischen Gl. (13) und Gl. (16) bestehen größere Unterschiede im Temperaturgang der EMK, doch lohnt sich selbst für den entsprechenden EMK-Wert in Gl. (17) kaum eine Korrektur. Es gilt dafür:

$$\begin{aligned}
 & \text{EMK}_{1./2.//\text{Init. (21}^{\circ}\text{C)} =} \\
 & = 0,463 \text{ [V]} + (21 - 35) \text{ [}^{\circ}\text{C]} \cdot \{(- 0,28) - (- 0,22)\} \cdot 10^{-3} \text{ [V/}^{\circ}\text{C]} = \\
 & = \underline{\underline{0,464 \text{ [V]}}} \quad (23).
 \end{aligned}$$

In Tabelle 10 sind die berechneten EMK-Werte für 21°C den bei eingeschaltetem Oxidationsstrom gemessenen Potentialdifferenzen gegenübergestellt:

Tabelle 10 Vergleich der gemessenen und der berechneten Potentialdifferenzen der Probe gegen eine Graphitbezugselektrode für die Plateaus bei der anodischen Oxidation von Graphiten in Schwefelsäure bei 21°C

Graphit	Stufen im Gleichgewicht	EMK (berechnet [mV]) bei 21 [°C]	Potentialdifferenz (gemessen) [mV]	Differenz [mV]
Kropfmühl-Flinze	1. und 2.	464	500	36
	2. und 3.	179	220	41
	3. und 4.	86	130	44
Madagascar-Scale	1. und 2.	464	483	19
	2. und 3.	179	195	16
	3. und 4.	86	105	19
China-Großflocke	1. und 2.	464	570	106
	2. und 3.	179	305	126
	3. und 4.	86	220	134

(Zu den Potentialdifferenzen siehe Abb. 7, es wurden die direkt nach den Knickpunkten der Potentialkurven liegenden Werte entnommen)

Die Meßwerte in Tabelle 10 liegen jeweils um einen annähernd konstanten Betrag höher als die berechneten EMK-Werte. Der Grund dafür ist in einer Überspannung zu suchen, da bei fließendem Oxidationsstrom gemessen wurde.

Bei der Oxidation von Kropfmühl-Flinzen nahm das Potential nach Unterbrechung des Stromkreises um etwa 20 [mV] ab; wurde der gleiche Graphit reduziert, so stieg das Potential um etwa den gleichen Betrag an, nachdem der Reduktionsstrom abgeschaltet worden war.

Madagascar-Scale wurde ebenfalls nach einer Oxidation wieder reduziert. Vergleicht man die Potentialwerte für das Plateau der 1./2. Stufe miteinander (Abb. 21, S.73), so ergibt sich folgendes:

Das bei der Oxidation gemessene Potential beträgt 505 [mV], das bei der Reduktion gemessene 420 [mV]. Nimmt man an, daß die Überspannung sich in verschiedener Richtung, aber in gleicher absoluter Größe auswirkt, so dürfte der Mittelwert der EMK entsprechen. Er liegt in diesem Falle bei 463 [mV], was genau mit dem theoretischen Wert (Tabelle 10) übereinstimmt.

Die gleiche Betrachtung ergibt für das Gleichgewicht 2./3. Stufe bei Kropfmühl-Flinzen (Abb. 21) die Potentialwerte des zugehörigen Plateaus von 205 [mV] bei der Oxidation und 160 [mV] bei der Reduktion. Der Mittelwert, 183 [mV], stimmt wieder gut mit dem berechneten EMK-Wert (179 [mV]) überein.

Die oben abgeleiteten Gleichungen für die verwendete galvanische Kette scheinen nach diesen Ergebnissen vernünftig zu sein.

Aus den EMK-Werten in Tabelle 10 lassen sich die zugehörigen Freien Reaktionsenthalpien ΔG berechnen. Es gilt (F = Faraday-Konstante (96493 [A·sec/mol])):

$$\Delta G = n \cdot \text{EMK} \cdot F \quad (24).$$

Für das Gleichgewicht zwischen 1. und 2. Stufe ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Delta G_{1./2.//\text{Init.}}(21^{\circ}\text{C}) &= (1 \cdot 0,464 \cdot 96493) [\text{J/mol}] = \\ &= 44,8 [\text{kJ/mol}] \quad (\text{für Gl. (13)}) \quad (25).\end{aligned}$$

Für das Gleichgewicht zwischen der 2. und der 3. Stufe errechnet man:

$$\begin{aligned}\Delta G_{2./3.//\text{Init.}}(21^{\circ}\text{C}) &= (1 \cdot 0,179 \cdot 96493) [\text{J/mol}] = \\ &= 17,3 [\text{kJ/mol}] \quad (\text{für Gl. (14)}) \quad (26).\end{aligned}$$

Dem Gleichgewicht zwischen der 3. und der 4. Stufe des Graphitbisulfats entspricht gegenüber Graphit folgende EMK:

$$\begin{aligned}\Delta G_{3./4.//\text{Init.}}(21^{\circ}\text{C}) &= (1 \cdot 0,086 \cdot 96493) [\text{J/mol}] = \\ &= 8,30 [\text{kJ/mol}] \quad (\text{für Gl. (15)}) \quad (27).\end{aligned}$$

(Die Einheit [mol] bezieht sich auf einen Formelumsatz, d.h. auf ein Äquivalent umgesetzter Ladung).

3.3.4. Durchführung der Potentialmessungen und Auswertung der Versuchsergebnisse

In das Anodengefäß wurden, wenn nichts anderes angegeben ist, jeweils ungefähr 160 [mg] Graphit eingewogen, das Gefäß war dann nach der Oxidation vom Produkt gewöhnlich ausgefüllt. Bei Halbierung dieser Einwaage änderte sich das Kurvenbild beträchtlich (Abb. 18 bis 20). Zur Reproduzierbarkeit der Potentialkurve scheint demnach eine vollständige Bedeckung des stromzuführenden Bleches notwendig zu sein.

Als Elektrolyt dient 95- bis 96%ige Schwefelsäure. Es empfiehlt sich, den Reaktionsraum nach Einsetzen des Probengefäßes mit dem Graphit vor Zugabe der Säure zu evakuieren, um störende Luftblasen in der Probe zu vermeiden.

Die Laufgeschwindigkeit des Kompensationsschreibers (Servogor RE 511 u. 512, Fa. Metrawatt) wurde auf $30 \left[\frac{\text{mm}}{\text{h}} \right]$ oder $40 \left[\frac{\text{mm}}{\text{h}} \right]$ ein-

gestellt, die Überprüfung des Vortriebs ergab keine zu korrigierende Abweichung. Um die Empfindlichkeit des Schreibers auszunützen, wurde ein Vollausschlag von 1000 [mV] gewählt, der Nullpunkt wurde dann bei Bedarf verschoben.

Die gemessenen Potentialwerte wurden, um alle Ergebnisse besser miteinander vergleichen zu können, nicht als Funktion der Zeit dargestellt, sondern in Abhängigkeit vom Fortgang der Oxidation, d.h. von den durch die Probe geflossenen Oxidationsäquivalenten der Ladung.

Zur Umrechnung der Oxidationszeit in die gewünschte Abszissen-größe wurden folgende Beziehungen verwendet:

Bedeutet m die Graphiteinwaage in [mg] und A den C-Gehalt der Probe in % und beachtet man das Äquivalentgewicht des Kohlenstoffs in der 1. Stufe der Einlagerungsverbindungen, so gilt für die Anzahl n der Äquivalente in der Probe:

$$n = \frac{A \cdot m}{1000 \cdot 24 \cdot 12,011} \quad [\text{mol}] \quad (28).$$

Die für die Oxidation zur 1. Stufe benötigte Ladungsmenge beträgt dann

$$Q_{1. \text{ St.}} = n \cdot F \quad [\text{A} \cdot \text{sec}] \quad (29a).$$

Mit der Stromstärke I und der Zeit $t_{1. \text{ St.}}$ (= Zeit vom Reaktionsbeginn bis zur Vollendung der 1. Stufe) kann man formulieren:

$$Q_{1. \text{ St.}} = n \cdot F = I \cdot t_{1. \text{ St.}} \quad (29b),$$

für die Zeit $t_{1. \text{ St.}}$ gilt also bei Berücksichtigung von Gl. (28):

$$t_{1. \text{ St.}} = \frac{F \cdot n}{I} = \left(\frac{96493}{I} \cdot \frac{A \cdot m}{1000 \cdot 24 \cdot 12,011} \right) [\text{sec}] \quad (30).$$

(A in %, m in [mg], I in [A])

Der Zeit " $t_{1. \text{ St.}}$ " wird der Abszissenwert "100 %" zugeordnet. Ganz allgemein gehört zu einem Potentialwert, der zur Zeit " t " (in [sec] , vom Anfang der Reaktion an gerechnet) gemessen wurde, der Abszissenwert " $100 (t/t_{1. \text{ St.}})$ " (in %). Theoretisch entspricht dann der Vollendung der k -ten Stufe des Graphitbisulfats der Abszissenwert " $(100/k)$ " (in %).

3.3.5. Diskussion der Ergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in den Abb. 7 bis 24 dargestellt; die Potentialkurven wurden bei konstantem, fließendem Oxidations- (Reduktions-)strom gegenüber einer Bezugsselektrode aus Pyrographit bei Zimmertemperatur gemessen. Die Abszissenwerte stellen die durch die Probe geflossenen Ladungsäquivalente dar (in % der für die Oxidation bis zur 1. Stufe des Graphitbisulfats theoretisch benötigten Ladungsmenge).

Einige Graphite wurden nach der Oxidation zur 1. Stufe wieder reduziert; die Potentialkurven wurden auch während der Reduktion aufgenommen. Die den Potentialwerten entsprechenden Reduktionsäquivalente der durch die Probe geflossenen Ladung wurden im gleichen Maßstab wie bei der Oxidation in % umgerechnet. Die so erhaltenen %-Werte wurden vom Abszissenwert des Umkehrpunktes von der Oxidation zur Reduktion subtrahiert; die Differenzen wurden schließlich als Abszissenwerte für das zugehörige Potential eingesetzt.

3.3.5.1. Zusammenfassung der untersuchten Graphite in Gruppen mit ähnlichem Potentialverlauf

Tabelle 11 gibt eine Übersicht über die bei den untersuchten Graphiten auftretenden Unstetigkeitsstellen der Potentialkurven.

Die untersuchten Graphite lassen sich nach dem Erscheinungsbild ihrer Potentialkurven in mehrere Gruppen einteilen:

Tabelle 11 Abszissenwerte der Unstetigkeitsstellen in den Potentialkurven der untersuchten Graphite (in % der für die Vollendung der 1. Stufe benötigten Oxidationsäquivalente; * = als Tangentenschnittpunkt ermittelt)

Graphit	Versuch der Zuordnung: ins Gleichgewicht gelangende Stufen (in Klammern: theoretischer Abszissenwert)				
	1./2.	2./3.	3./4.	??	??
	(50,0)	(33,3)	(25,0)		
Kropfmühl-Flinze	51,0	29,3	20,7	44	
Madagascar-Scale	51,0	30,2	21,8	44*	
China-Großflocke	50,2	29,0	20,8	43,5*	27*
Ceylon-Stückgraphit "needles"	50,0	27,7	17,8	41,5*	
Normaler Petrolkoks 2800°C	50,3	30,5		42	
Kropfmühl 3000°C	50,5			39,5*	
Kropfmühl AF	50,0			37*	
Kropfmühl UF 2	51,0*			35*	
Petrolnadelkoks 2800°C	53,0	26,3		40,3*	
Spektralkohle RW IV (Sägepulver)	51,5				
Ceylon-Pudergraphit	51,3			37,5*	
Steinkohlenteerpech-koks 2800°C	50*			37	
Sekundärpechkoks 2800°C	44*	32*	18*		
Mexico-Stückgraphit	60*				
ÖSSR-Rohgraphit	77*		37*		
Ceylon-Stückgraphit "soft"	64	43*	28*	18,5*	
Weinberg-Rohgraphit	106		44*		
Eponit (bei 3000°C graph.)				37	24
Thermax (bei 2250°C graph.)	108				
Thermax (bei 3000°C graph.)	106*				

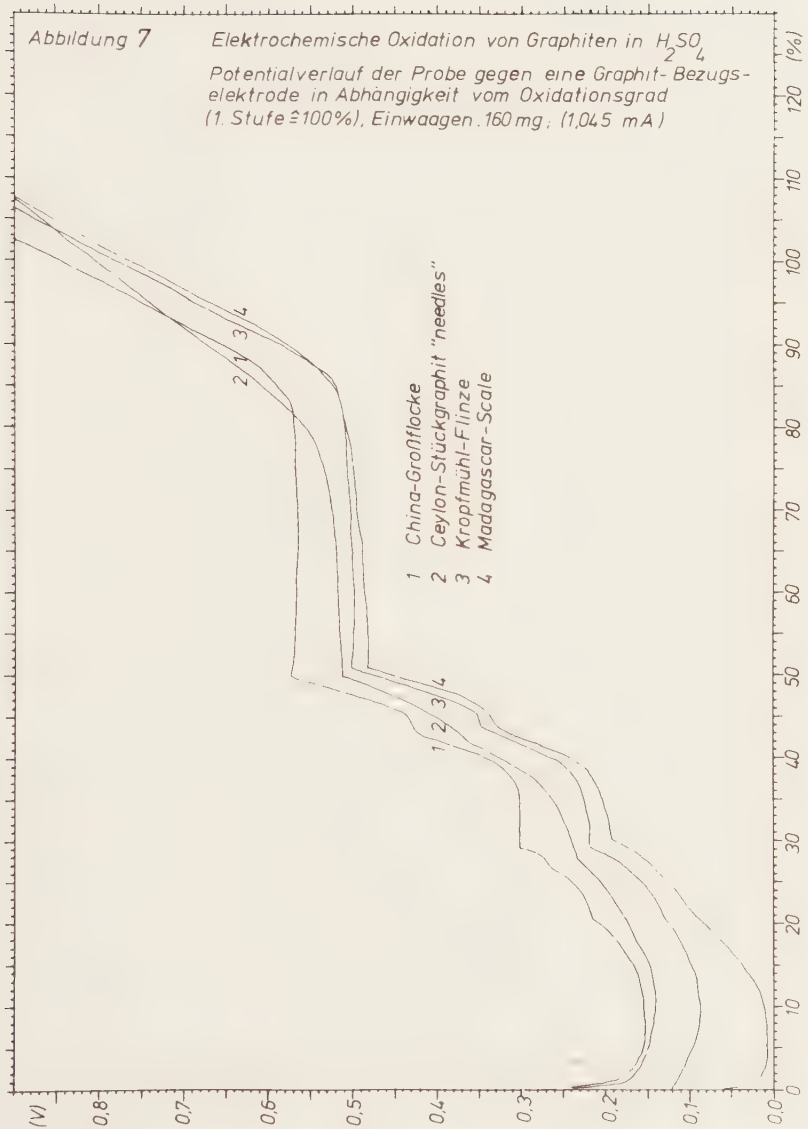
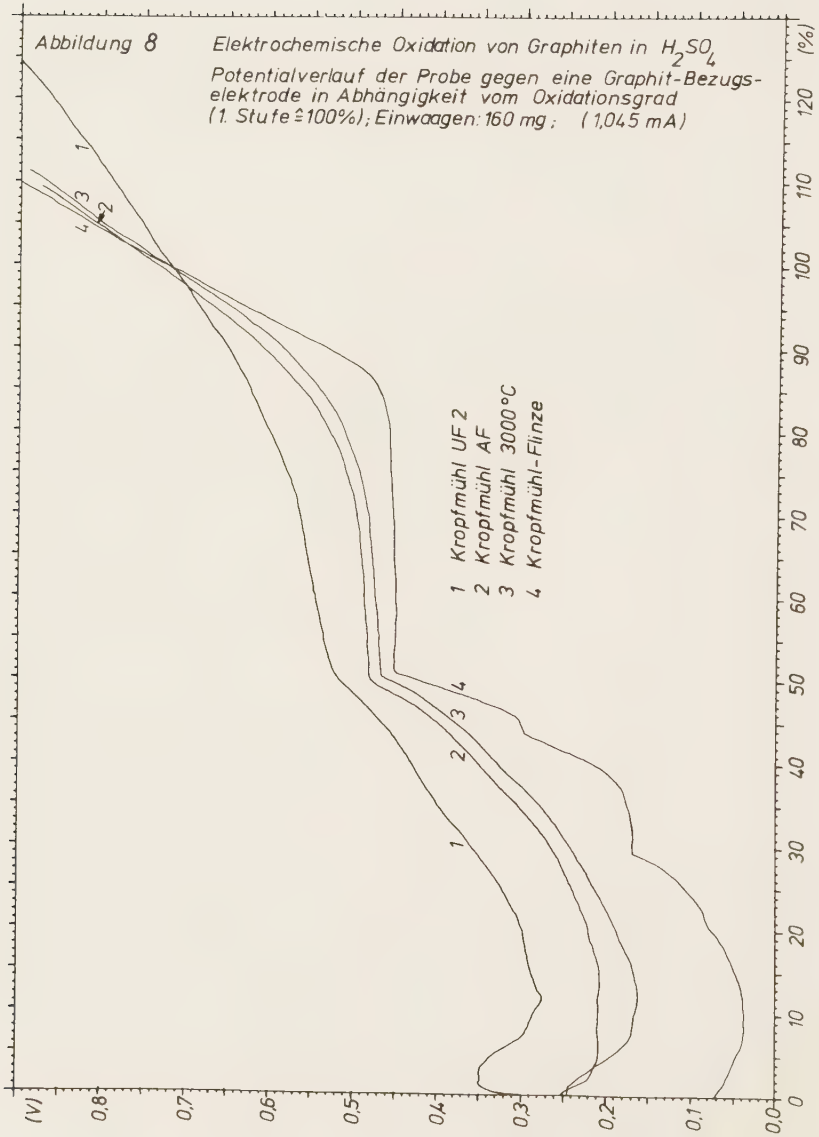
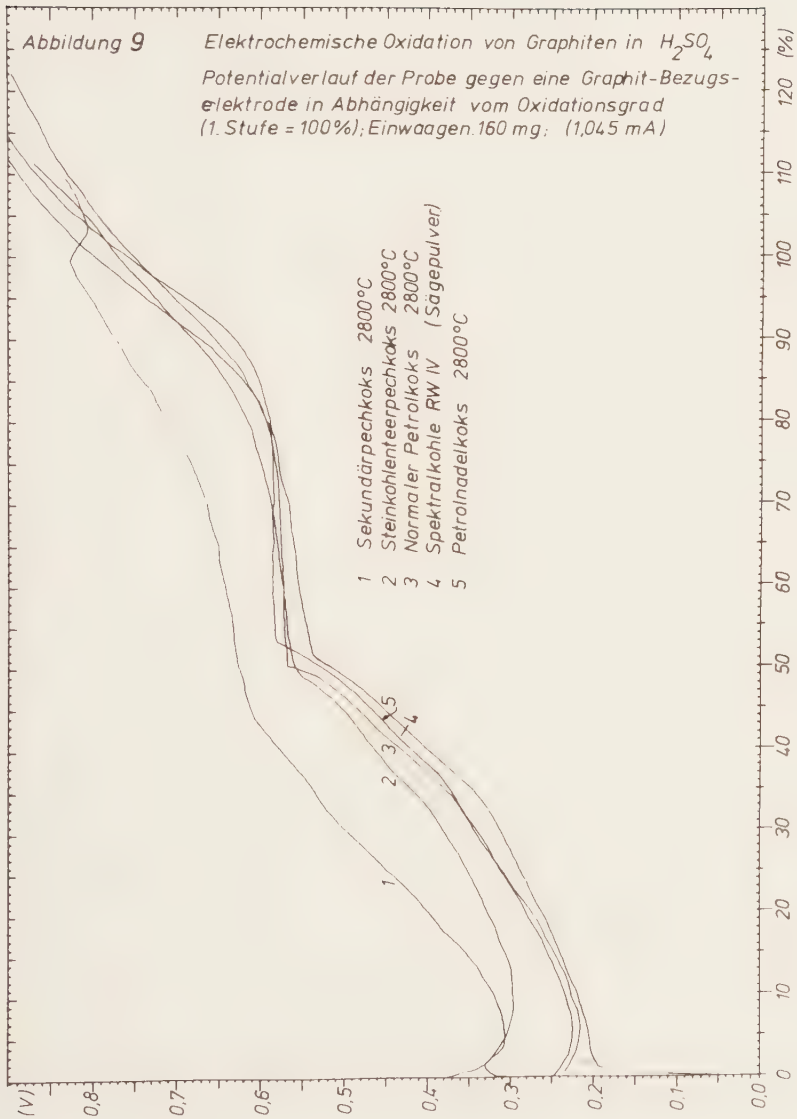


Abbildung 8

Elektrochemische Oxidation von Graphiten in H_2SO_4
Potentialverlauf der Probe gegen eine Graphit-Bezugs-
elektrode in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad
(1. Stufe $\approx 100\%$; Einwaagen: 160 mg.; 1,045 mA)





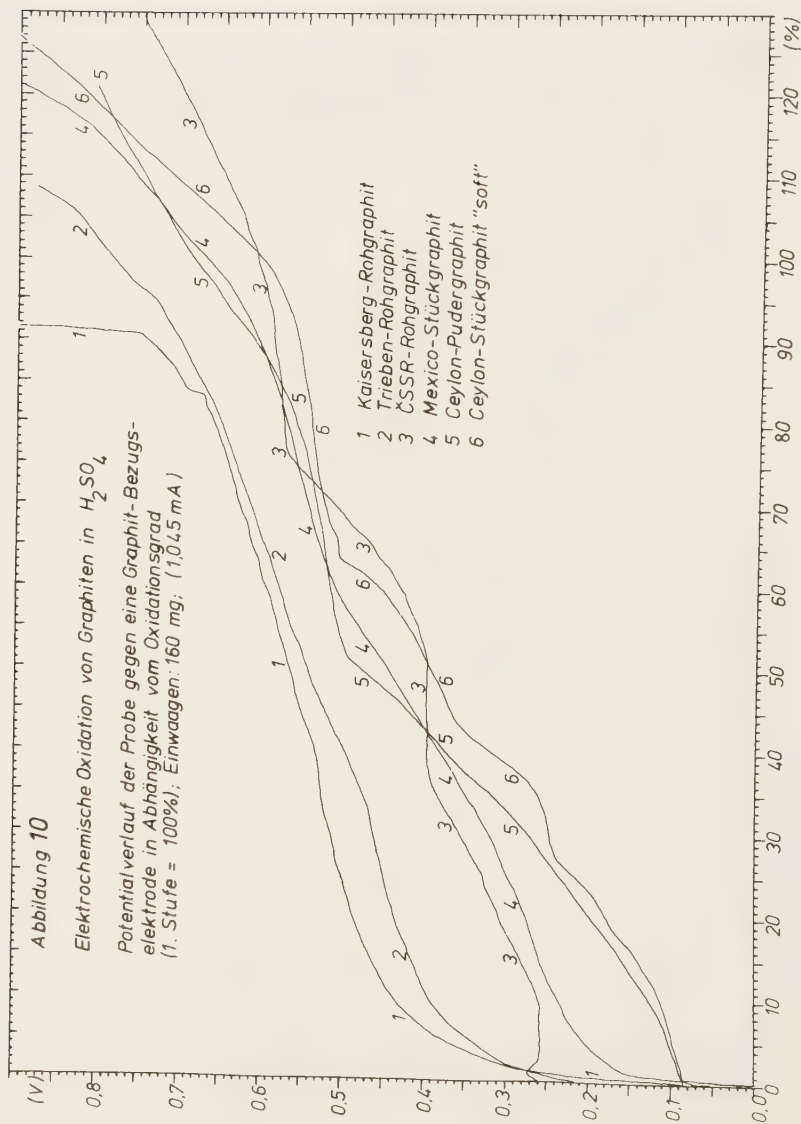


Abbildung 11 Elektrochemische Oxidation von Graphiten in H_2SO_4

Potentialverlauf der Probe gegen eine Graphit-Bezugselektrode in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad (1. tufe $\hat{=}$ 100%); Einwaagen: 160 mg; (1,045 mA)

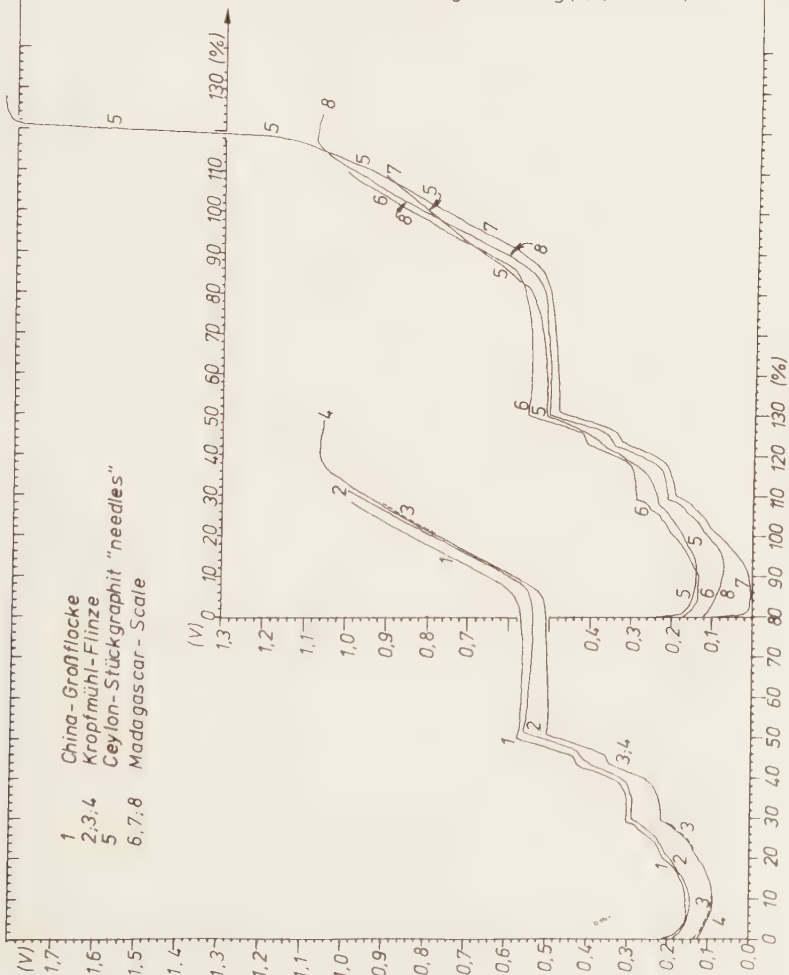


Abbildung 12

Elektrochemische Oxidation von Graphiten in H_2SO_4
Potentialverlauf der Probe gegen eine Graphit-Bezugs-
elektrode in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad
(1. Stufe = 100 %); Einwaagen: 160 mg; (1,045 mg)

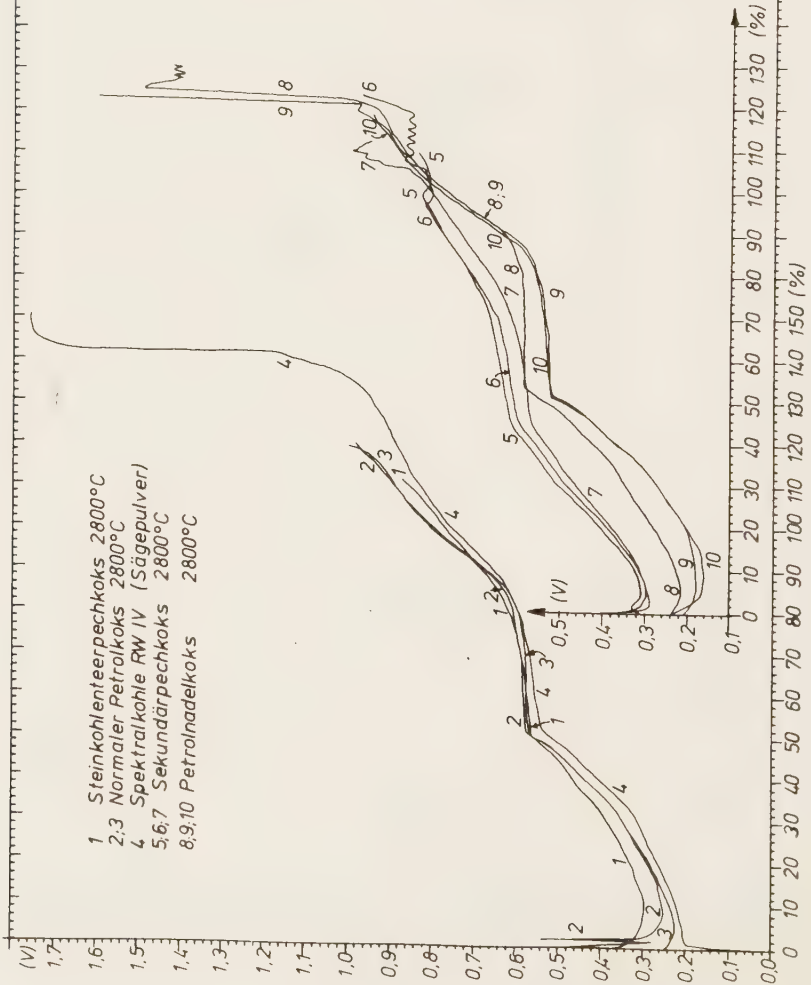
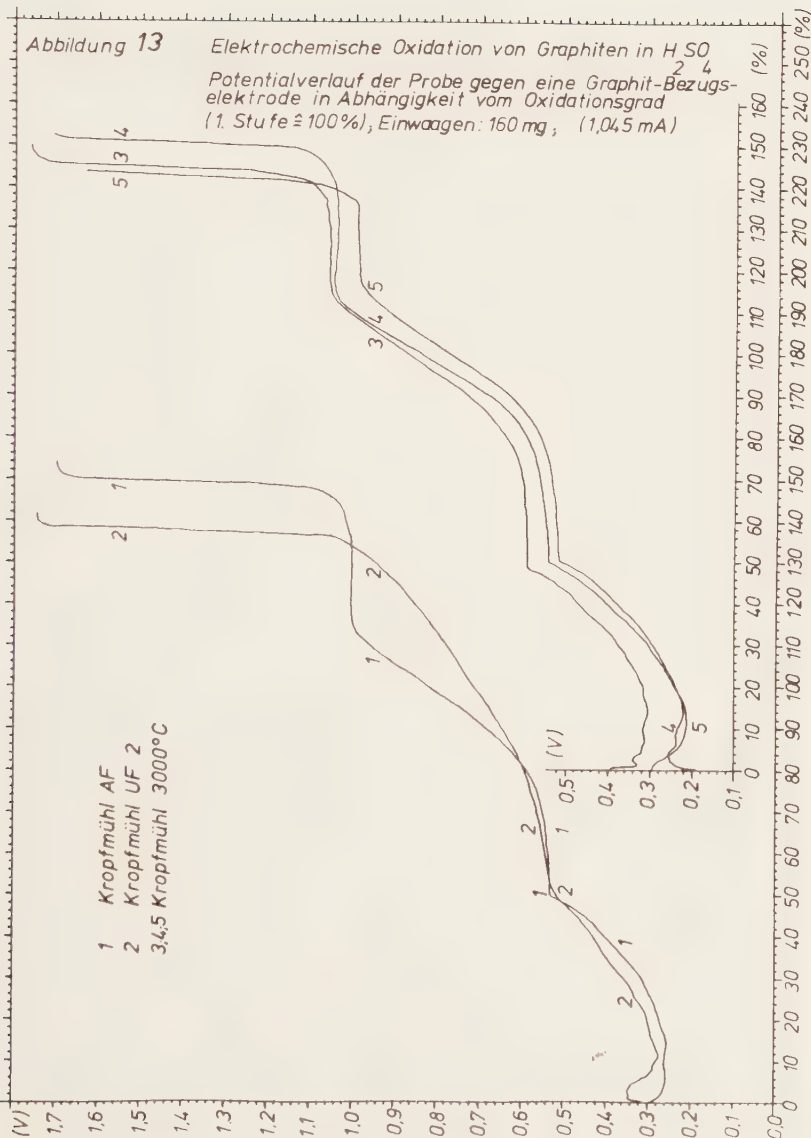
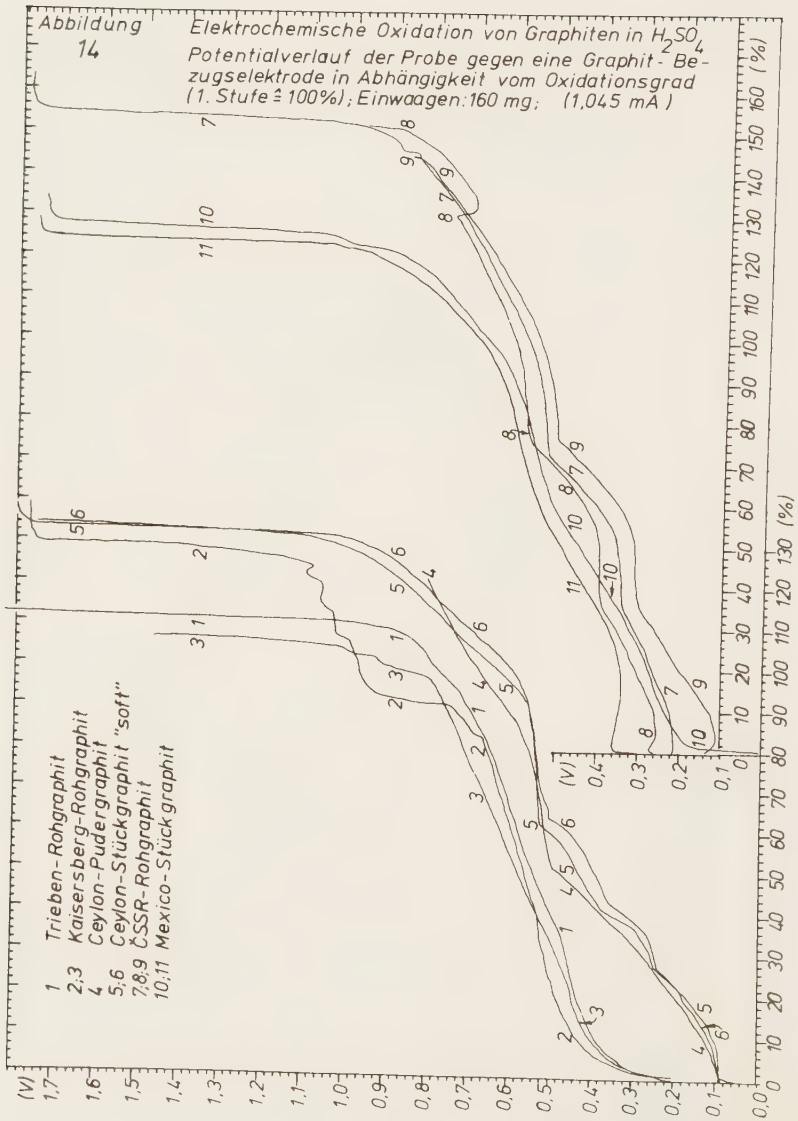


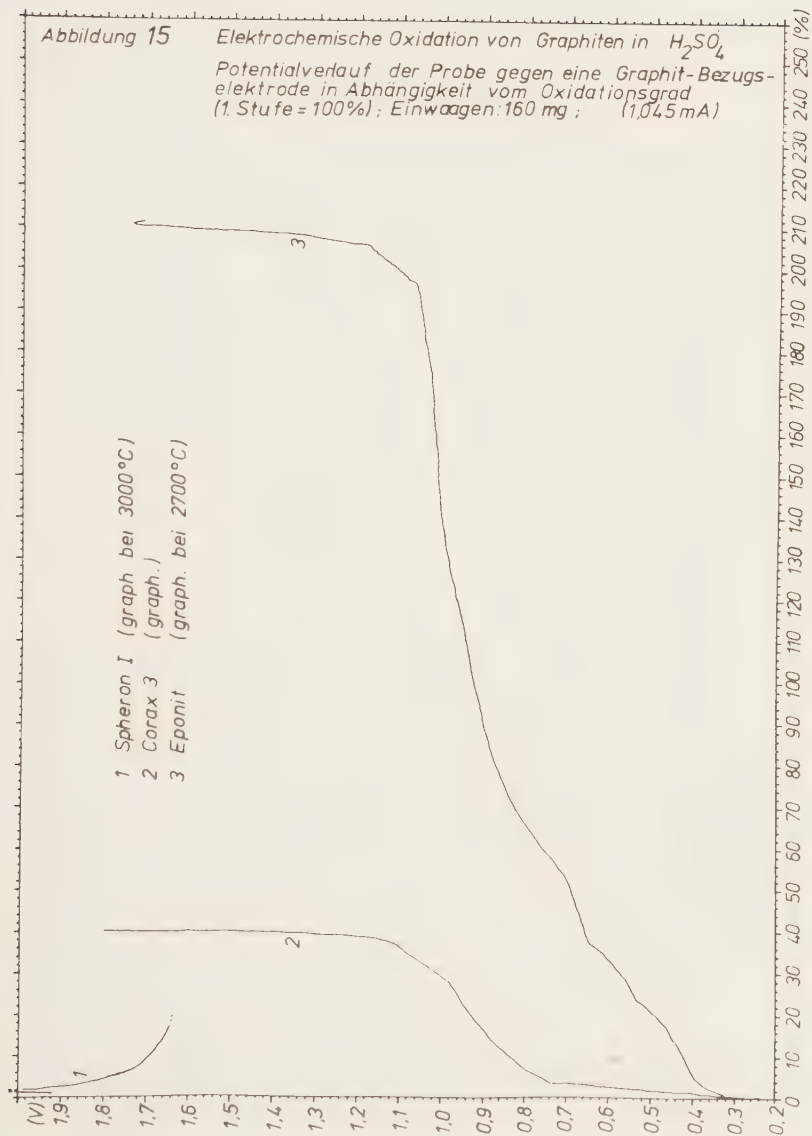
Abbildung 13

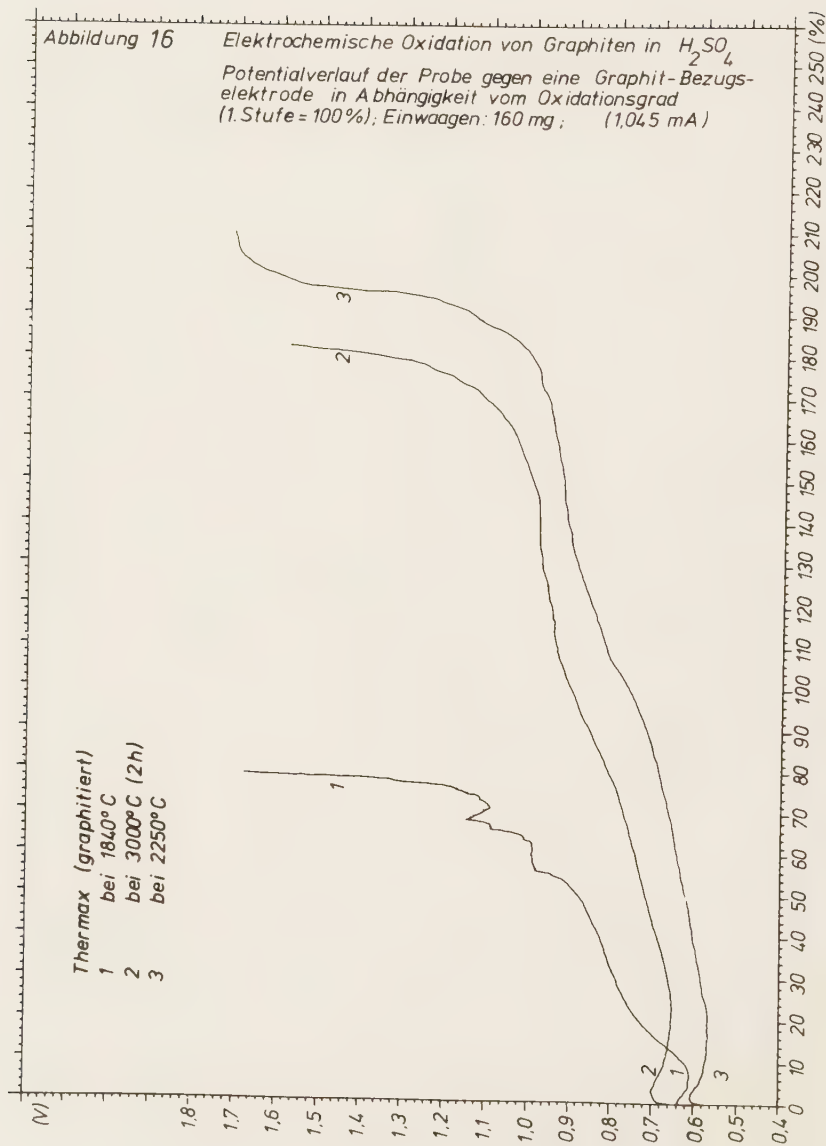
Elektrochemische Oxidation von Graphiten in H_2SO_4

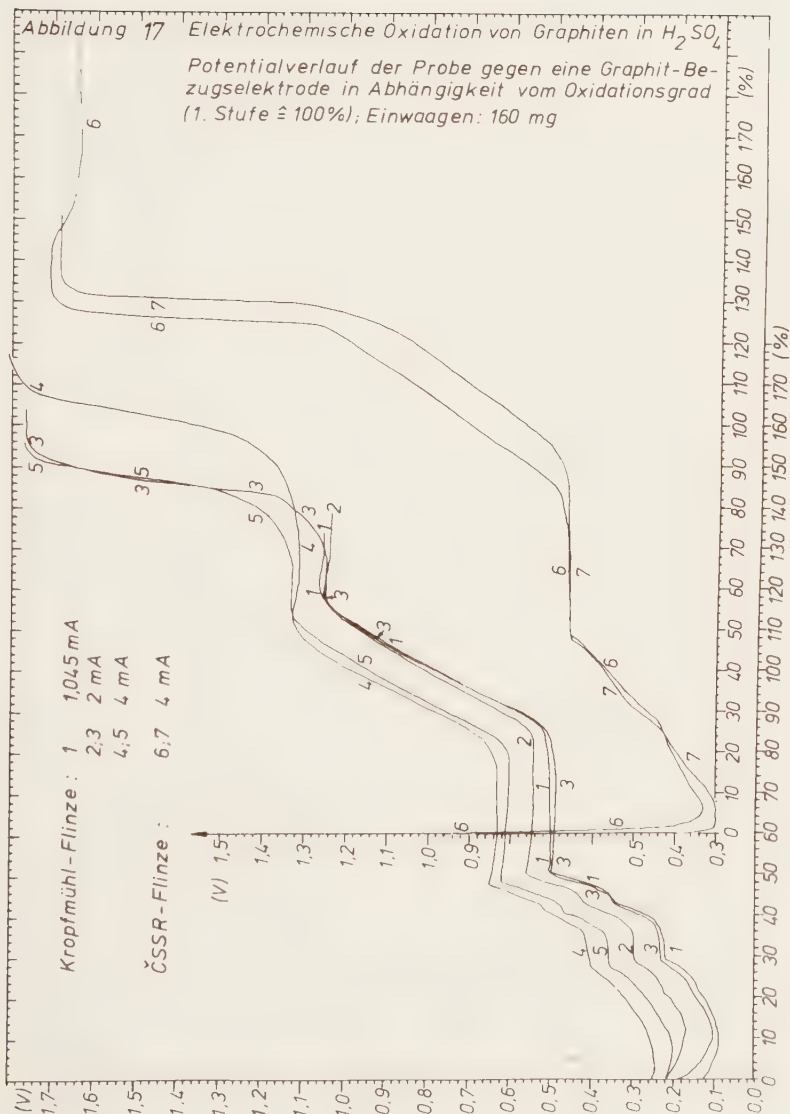
Potentialverlauf der Probe gegen eine Graphit-Bezugselektrode in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad
(1. Stufe $\approx 100\%$), Einwaagen: 160 mg, (1,045 mA)











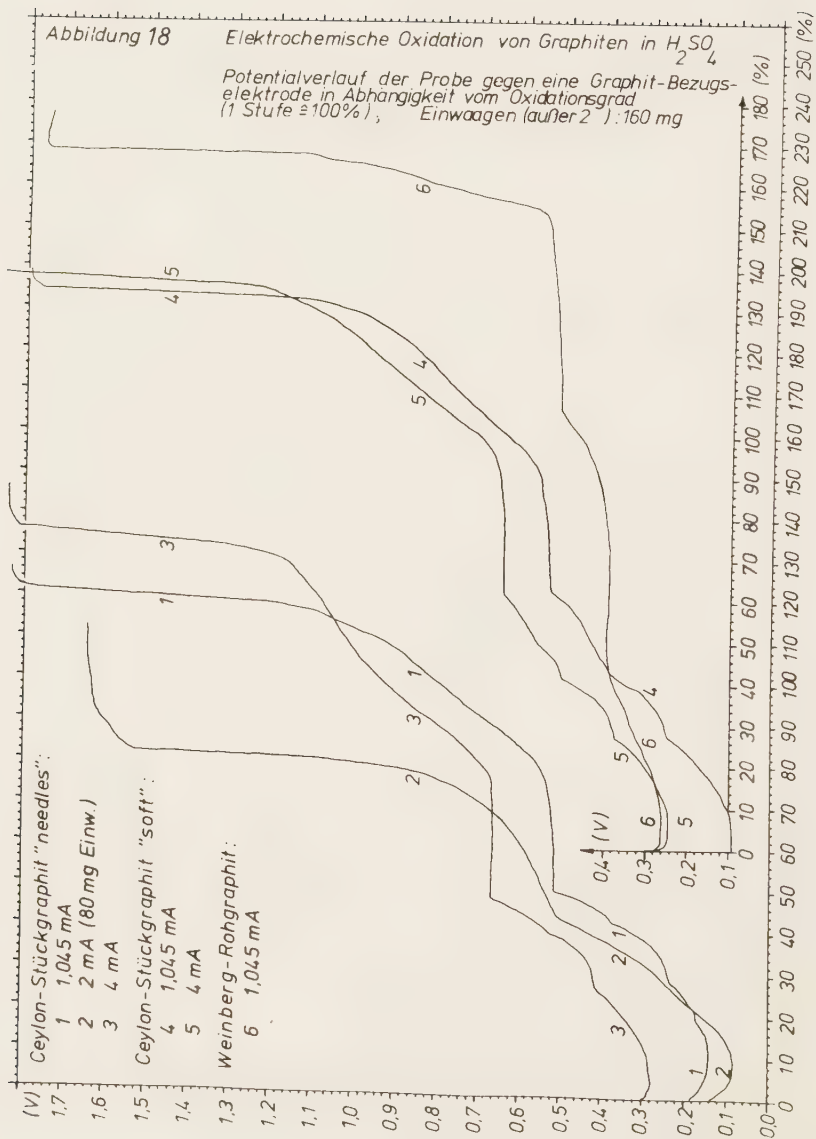
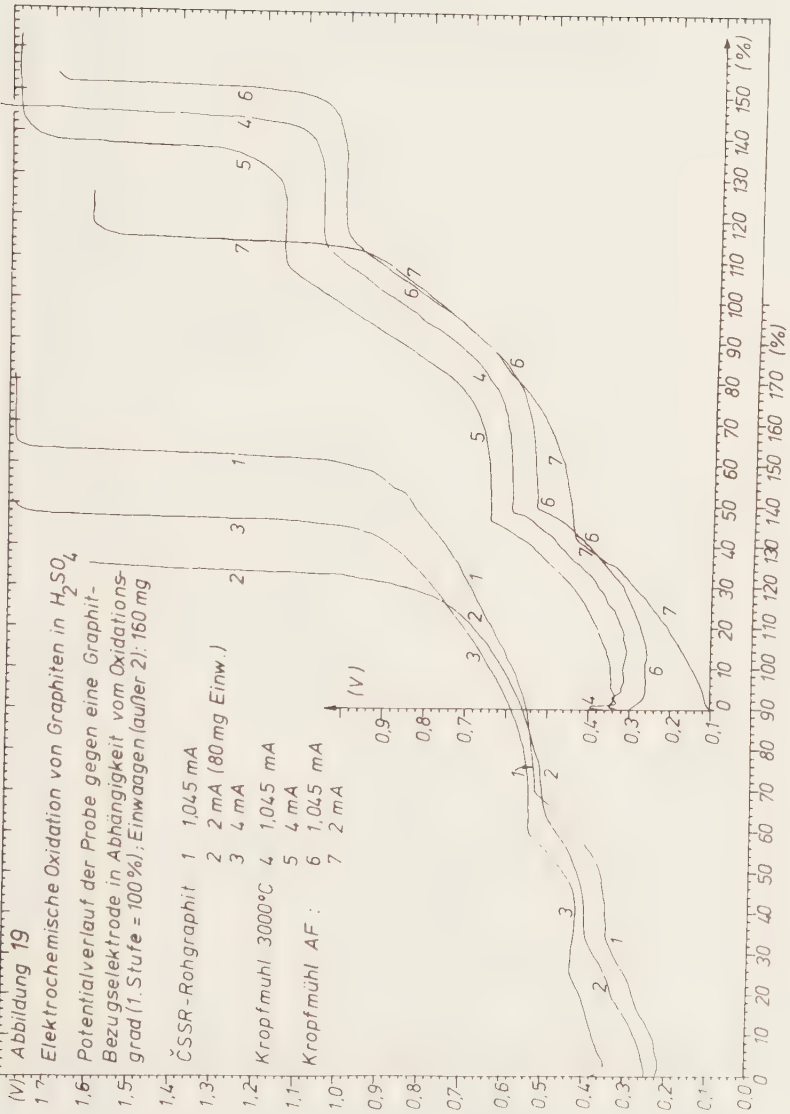


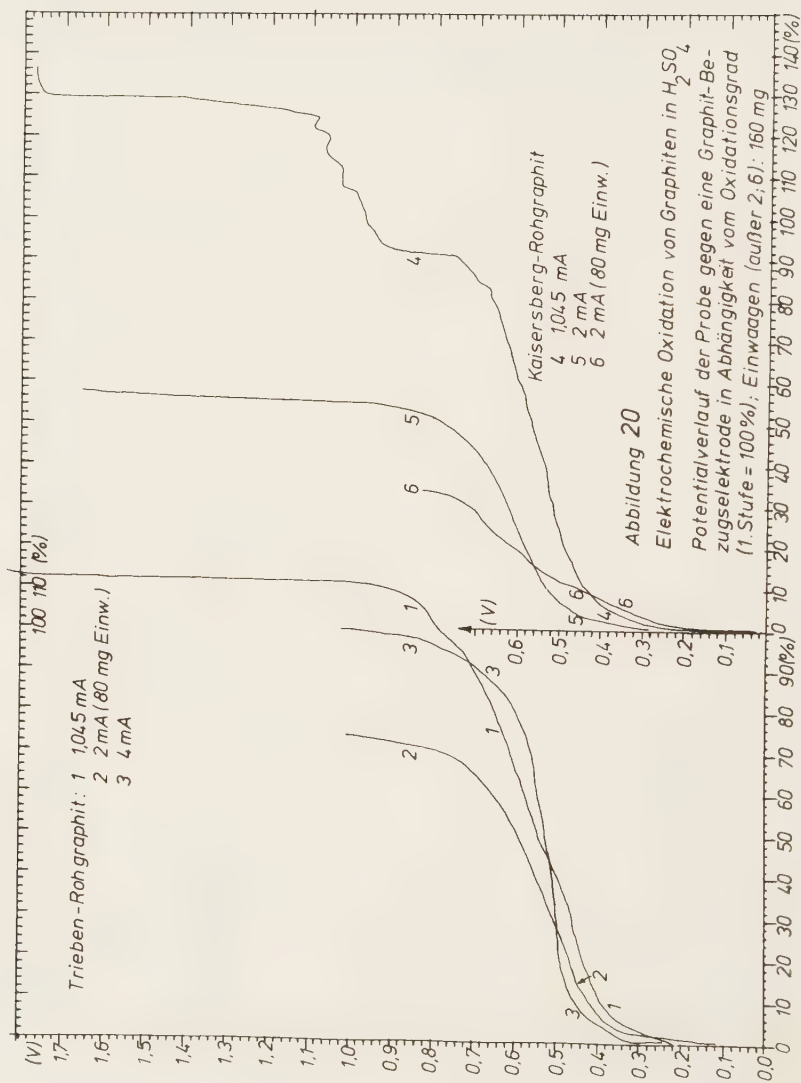
Abbildung 19

Elektrochemische Oxidation von Graphiten in H_2SO_4

Potentialverlauf der Probe gegen eine Graphit-
Bezugselektrode in Abhängigkeit vom Oxidations-
grad (1. Stufe = 100%; Einwaagen (außer 2): 160 mg

ČSSR-Rohgraphit 1 1,045 mA
2 2 mA (80 mg Einw.)
3 4 mA
Kropfmühl 3000°C 4 1,045 mA
5 4 mA
Kropfmühl AF : 6 1,045 mA
7 2 mA





Die am besten kristallisierten Graphite, nämlich Flockengraphite wie Kropfmühl-Flinze, China-Großflocke und Madagascar-Scale sowie Ceylon-Stückgraphit "needles" zeigen das differenzierteste Kurvenbild. Sie weisen Unstetigkeitsstellen für die drei Stufengleichgewichte der niedrigsten Stufen (1. bis 4.) auf. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist bei den Knickpunkten, die das Einsetzen des Gleichgewichts der 2. und 3. bzw. der 3. und 4. Stufe anzeigen sollten, nicht sehr gut, sie werden aber aus Gründen der Analogie zur Situation beim Gleichgewicht 1./2. Stufe in der genannten Weise zugeordnet.

Kennzeichnend für die Flockengraphite ist auch das Auftreten von zusätzlichen, s-förmig gekrümmten Unstetigkeitsstellen (siehe Abschnitt 3.5.5.6.). China-Großflocke weist deren zwei auf (bei 43,5 % und bei 27 %). Die anderen Graphite dieser Gruppe zeigen nur je einen solchen "Wendepunkt" in ihren Potentialkurven; die zugehörigen Abszissenwerte liegen bei 44 % (Madagascar-Scale und Kropfmühl-Flinze) und bei 41,5 % (Ceylon-Stückgraphit "needles").

Außer in der Lage der Unstetigkeitsstellen sind auch in deren Form Unterschiede festzustellen. Betrachtet man nämlich den Winkel der Tangenten an die Kurvenäste, so fällt dieser um so kleiner aus, je besser die Kristallstruktur ausgebildet ist. Die deutlichsten Unterschiede zu den anderen Graphiten dieser Gruppe weist der Ceylon-Graphit auf; seine Tangentenwinkel liegen (abgesehen vom Knickpunkt bei 50 %) nahe bei 180° . Die am deutlichsten ausgebildeten Unstetigkeitsstellen sind beim Graphit "China-Großflocke" zu beobachten; er wird in dieser Hinsicht nur beim Wendepunkt des Kropfmühl-Flockengraphits übertroffen.

Die Graphite Kropfmühl AF (aus Kropfmühl-Flinzen durch Mahlung gewonnen), Kropfmühl 3000°C (Kropfmühl AF bei 3000°C getempert) und Normaler Petrolkoks 2800°C (bei 2800°C graphitisiert) lassen sich zu einer weiteren Gruppe zusammenfassen:

Sie ähneln in ihren Potentialkurven dem Ceylon-Stückgraphit "needles" und bilden insoweit den Anschluß an die oben beschriebene Gruppe, doch sind mit Ausnahme des "50%-Knickpunktes" die weiteren Kurvendetails noch undeutlicher ausgebildet als beim Ceylon-Graphit. Kropfmühl AF zeigt diese Unstetigkeitsstelle bei genau 50 %, Kropfmühl 3000°C bei 50,5 % und der graphitierte Petrolkoks bei 50,3 %. Die Punkte liegen also sehr nahe beim theoretischen Wert von 50 %; sie sind außerdem deutlich ausgebildet, am schärfsten ist der Knick beim graphitierten Petrolkoks.

Weitere, undeutlich zu erkennende Knickpunkte weisen auf: Kropfmühl AF bei 37 %, Kropfmühl 3000°C bei 39,5 % und Normaler Petrolkoks 2800°C bei 30,5 und 42 %. Dieser Graphit ist also auch bezüglich seiner Potentialkurve besser strukturiert als die beiden anderen. Man kann auch den Graphit Kropfmühl UF 2 zu dieser Gruppe rechnen, der durch ultrafeine Mahlung aus Kropfmühl-Flinzen hergestellt wurde. Seine Unstetigkeitsstellen sind noch stärker abgerundet als bei Kropfmühl AF, was aufgrund der noch größeren Gitterstörungen zu erwarten war (sie treten bei 51 % und bei 35 % auf und wurden aus den Tangentenschnittpunkten ermittelt).

Petrolnadelkoks 2800°C (graphitierter Koks) und Spektralkohle RW IV (durch Zersägen der Spektralkohle gewonnenes Pulver) haben gemeinsam, daß ihre "50%-Knickpunkte" noch deutlich sichtbar sind, aber schon etwas weiter vom theoretischen Wert entfernt liegen (Abszissenwerte: 51,5 % bei der Spektralkohle, 53 % beim graphitierten Petrolnadelkoks). Der Knickpunkt ist etwas abgerundet; die Tangenten bilden im Vergleich zu den obigen Gruppen einen noch etwas stumpferen Winkel. Auch Kropfmühl AF und Kropfmühl UF 2 gehören in dieser Hinsicht schon etwas mehr in die Nachbarschaft dieser Gruppe.

Petrolnadelkoks 2800°C zeigt bei 40,3 % und 26,3 % noch zusätzliche, sehr undeutliche Knickpunkte.

Die Graphite Steinkohlenteerpechkoks 2800°C , Sekundärpechkoks 2800°C (beide bei 2800°C getempert) und Ceylon-Pudergraphit lassen sich in eine weitere Gruppe einordnen.

Ihnen ist gemeinsam, daß der Beginn des Plateaus für das Gleichgewicht der 1. und der 2. Stufe der Einlagerungsverbindung nicht mehr durch einen Knickpunkt, sondern durch eine im Vergleich zu den Verhältnissen der vorigen Gruppe noch stärker gekrümmte Kurve eingeleitet wird. Dabei nimmt der Krümmungsradius dieser Kurve in Richtung zum graphitisierten Sekundärpechkoks zu. Die Unstetigkeitsstellen der beiden anderen Graphite dieser Gruppe decken sich etwa in ihrer Krümmung, wobei noch bemerkt werden muß, daß beim Ceylon-Pudergraphit eigentlich doch von einem Knickpunkt gesprochen werden kann. Der Tangentenwinkel ist aber so stumpf, daß eine Einordnung in diese Gruppe angebracht erscheint.

Die eben beschriebenen Unstetigkeitsstellen liegen bei 51,3 % (Ceylon-Pudergraphit), 50 % (Steinkohlenteerpechkoks 2800°C) und 44 % (Sekundärpechkoks 2800°C), sie wurden wieder aus den Tangentenschnittpunkten ermittelt.

Weitere Unstetigkeitsstellen, die auch etwas abgerundet, aber recht gut zu erkennen sind, weisen auf: der graphitierte Sekundärpechkoks bei 18 % und 32 % und der graphitierte Steinkohlenteerpechkoks bei 37 %; Ceylon-Pudergraphit hat eine Knickstelle bei 37,5 %.

Die nach anderen Angaben (65) am schlechtesten kristallisierten Vertreter der untersuchten Proben, Kaisersberg-Rohgraphit, Rohgraphit von Trieben und auch der Mexico-Stückgraphit erbrachten die am wenigsten durchstrukturierten Potentialkurven. Im Unterschied zu allen anderen bisher beschriebenen verlaufen diese Kurven vom Anfang an mit Krümmung nach oben.

Die beiden Rohgraphite zeigen dann keine weiteren Details in

ihren Kurven: Diese verlaufen eine Strecke geradlinig und krümmen sich dann nach oben; gegen Ende steigen sie steil an wie die anderen untersuchten Potentialkurven. Nur Mexico-Stückgraphit deutet ein Plateau an, das durch eine sehr langgestreckte Kurvenkrümmung eingeleitet wird. Der Mittelpunkt der Krümmung liegt bei ungefähr 60 %.

Weinberg-Rohgraphit , ÖSSR-Rohgraphit und Ceylon-Stückgraphit "soft" zeigen im Verlauf ihrer Potentialkurven sehr gut ausgebildete Unstetigkeitsstellen, diese sind aber schlecht einzuordnen, da die zugehörigen Abszissenwerte weit ab von den theoretisch zu erwartenden liegen. In Tabelle 11 wurde trotzdem eine Zuordnung versucht, die vom Zahlenverhältnis der Abszissenwerte ausgeht, wenn man mit diesem Verhältnis bei den besser zuzuordnenden Unstetigkeitsstellen anderer Graphite vergleicht.

Der größte Abszissenwert wurde jeweils der 2. Stufe zugeordnet. Zwar liegt besonders beim Weinberg-Rohgraphit (106 %!) eine Zuordnung zur 1. Stufe nahe, doch weist ja sonst kein Graphit eine Knickstelle für die 1. Stufe auf. Im Falle des ÖSSR-Rohgraphits liegt der Knickpunkt vor dem letzten Plateau erst bei 77 %, für Ceylon-Stückgraphit "soft" ergeben sich 64 %, während bei den bisher besprochenen Proben wenigstens der Beginn des dem Gleichgewicht zwischen 1. und 2. Stufe des Bichromats zuzuordnenden Plateaus in ziemlicher Nähe des theoretischen Wertes von 50 % lag, wenn man von der vorangehenden Gruppe absieht, die jegliches Kurvendetail vermissen ließ.

Der ÖSSR-Graphit weist noch ein sehr langgestrecktes Plateau mit horizontalem Verlauf auf; der zugehörige Knick, der etwas abgerundet ist, erscheint bei 37 %. Weitere Details sind undeutlich. Weinberg-Rohgraphit besitzt eine weitere Unstetigkeit bei 44 %, die "versuchsweise" dem Gleichgewicht 3./4. Stufe zugeordnet wurde. In der Potentialkurve des Ceylon-

Stückgraphit "soft" treten noch zwei sehr deutlich ausgebildete, nach oben gekrümmte Kurvenstücke bei 28 % und 43 % und ein undeutliches bei 18,5 % auf.

Die graphitierte Aktivkohle (Eponit) und die graphitierten Ruße Corax 3, Spheron I und Thermax zeigen folgendes Potentialbild:

Spheron I (graph.) dürfte für den Angriff des Reagens am schwersten zugänglich sein; es setzt praktisch sofort eine Sauerstoffentwicklung ein.

Der Potentialverlauf bei Corax 3 (graph.) entspricht demjenigen bei den Rohgraphiten von Trieben und von Kaisersberg.

Die graphitierte Aktivkohle (Eponit) hat recht deutliche Knickstellen bei 24 % und 37 %.

Die bei höherer Temperatur (2250°C und 3000°C) getemperten Proben von Thermax weisen sanft gerundete Unstetigkeiten bei 106 % und 108 % auf (Tangentenschnittpunkte) und ähneln darin dem Weinberg-Rohgraphit.

3.3.5.2. Reproduzierbarkeit der Potentialkurven

Aus den Abb. 11 bis 14 (S. 55 bis 58) geht hervor, inwieweit die Potentialkurven reproduzierbar sind. Es kommen Verschiebungen in einheitlicher Richtung, d.h. entweder zu höheren oder zu niederen Potentialwerten vor, doch ändert das nichts an der jeweiligen charakteristischen Gestalt der Kurve.

Größere Änderungen in den Abszissenwerten von Unstetigkeitsstellen treten nur beim Petrolnadelkoks 2800°C (3 % Verschiebung des letzten Knickpunkts) und beim ČSSR-Rohgraphit (ca. 4 % Verschiebung) auf. Bei den Rohgraphiten von Trieben und Kaisersberg kommt es zu größeren Verschiebungen der keine weiteren Details aufweisenden Kurven von Messung zu Messung.

3.3.5.3. Einfluß der Stromstärke auf die Gestalt der Potentialkurven

In den Abb. 17 bis 20 (S. 61 bis 64) ist der Einfluß dargestellt, den eine Änderung der Stromstärke auf die Kurvengestalt hat. Auch hier findet man eine gute Reproduzierbarkeit; tendenziell läßt sich eine Verschiebung zu höheren Potentialdifferenzen bei Erhöhung der Stromstärke feststellen.

Beträchtliche Unterschiede finden sich wieder bei den Rohgraphiten von Trieben und Kaisersberg. Kropfmühl AF und ČSSR-Rohgraphit ändern bei Erhöhung der Stromstärke die Abszissenwerte ihrer Unstetigkeitsstellen um einige %, während dies für die anderen Graphite ohne Einfluß bleibt.

Ein Übergang zu sehr viel höheren Stromstärken als hier beschrieben dürfte für alle Graphite eine größere Änderung der Potentialkurven zur Folge haben.

3.3.5.4. Bereich der Überoxidation über die 1. Stufe hinaus

Während alle untersuchten Graphite in ihren Potentialkurven bei längerer Fortsetzung der Oxidation über die 1. Stufe hinaus einen steilen Potentialanstieg bis in die Gegend von 1800 [mV] aufwiesen (dies zeigt die Zersetzung der Schwefelsäure an, was auch am Aufsteigen von Sauerstoffblasen erkennbar ist; die Zersetzungsspannung von H_2SO_4 beträgt 1,5 [V] bis 1,63 [V] (78) und steigt für konzentriertere Säure an (79)), besitzt nur ein Teil von ihnen noch ein zusätzliches Plateau.

Dieses Plateau erscheint bei 110 bis 120 % und ist einem noch nicht vollständig aufgeklärten zusätzlichen Oxidationsvorgang zuzuordnen (siehe dazu Abschnitt 3.3.5.5.). Ein solches Plateau wurde beobachtet bei Kropfmühl-Flinzen und dessen "Abkömmlingen" Kropfmühl AF und Kropfmühl 3000°C, beim Graphit Madagascar-Scale und beim Petrolnadelkoks 2800°C. Die Poten-

tialkurve des Sekundärpechkoks 2800°C zeigt an der betreffenden Stelle einen etwas unruhigen Verlauf, der vielleicht als ein solches Plateau gedeutet werden kann.

Kropfmühl AF weist dieses Plateau nur bei der Oxidation mit 1 [mA] auf; es ist, einhergehend mit einer stärkeren Verschiebung des "50-%-Knickpunktes", bei der Oxidation mit 2 [mA] nicht mehr zu finden.

Das besprochene Plateau wurde nicht beobachtet beim Ceylon Stückgraphit "needles" und "soft", bei Spektralkohle RW IV und den Rohgraphiten von Trieben und Kaisersberg; ČSSR-Rohgraphit und Mexico-Stückgraphit zeigten es auch nicht.

3.3.5.5. Diskussion des Potentialverlaufs bei Oxidations-Reduktionsexperimenten

Die Potentialkurven bei der Reduktion von Flockengraphiten im Anschluß an die Oxidation (Abb. 21 und 22, Reduktion von anderen Graphiten in Abb. 23 und 24) zeigen folgendes Bild:

Das Potential sinkt vom Beginn der Reduktion an ab, mündet nach einem ersten Knickpunkt in ein Plateau, sinkt bis zu einem zweiten Knickpunkt wieder ab und bildet noch ein Plateau. Ein dritter Knickpunkt ist nicht oder nur schwach zu erkennen; schließlich sinkt das Potential gegen Ende der Reduktion steil ab und nimmt dabei negative Werte an. Die folgenden Tabellen 13 bis 16 fassen die Ergebnisse der Auswertung dieser Potentialkurven zusammen.

In diesen Tabellen wird versucht, die Vorgänge bei der Oxidation und darauffolgenden Reduktion von Flockengraphiten zu deuten. Die angegebenen Abszissenwerte entsprechen dem Anfang oder Ende von Reaktionsphasen oder Unstetigkeitsstellen. Die Differenzen zwischen je zwei solchen aufeinanderfolgenden Abszissenwerten sind als Oxidations- oder Reduktionsäquivalente (entsprechend der Abszissenskala) den angegebenen Reaktions-

phasen zugeordnet. Den Abszissenwerten in Klammern entsprechen keine Unstetigkeitsstellen, sie dienen nur der Erläuterung.

Tabelle 13 Oxidation und Reduktion des Graphits
Madagascar-Scale (Abb. 21)

Abszissen- Differenz Zuordnung
wert (%) (%)

0		Beginn der Oxidation
	50	Oxidation zur 2. Stufe
50		Beginn der Oxidation der 2. zur 1. Stufe
	42	Teilweise Oxidation der 2. zur 1. Stufe
(92)		1. Stufe (84 Mol-%) neben 2. Stufe
	30	Zusätzlicher, umkehrbarer oxidativer Vorgang
(122)		
	5	Zusätzlicher, nicht umkehrbarer oxidativer Vorgang
127		Ende der Oxidation, Beginn der Reduktion
	30	Zusätzlicher, umkehrbarer reduktiver Vorgang
97		Beginn der Reduktion der 1. Stufe (84 Mol-%) zur 2. Stufe
	42	Reduktion zur 2. Stufe
55		2. Stufe

Tabelle 14 Oxidation und Reduktion von Kropfmühl-
Flinzen (Abb. 21, 1. Zyklus)

Abszissen- Differenz Zuordnung
wert (%) (%)

0		Beginn der Oxidation
	51	Oxidation zur 2. Stufe
51		Beginn der Oxidation der 2. zur 1. Stufe
	42	Teilweise Oxidation der 2. zur 1. Stufe
(93)		1. Stufe (82,4 Mol-%) neben 2. Stufe
	15	Zusätzlicher, umkehrbarer (?) oxidativer Vorgang
108		Ende der Oxidation, Beginn der Reduktion
	4	Zusätzlicher, nicht umkehrbarer reduktiver Vorgang (?)
	15	Zusätzlicher, umkehrbarer (?) reduktiver Vorgang
89		Beginn der Reduktion der 1. Stufe (82,4 Mol-%) zur 2. Stufe
	42	Reduktion zur 2. Stufe
47		2. Stufe

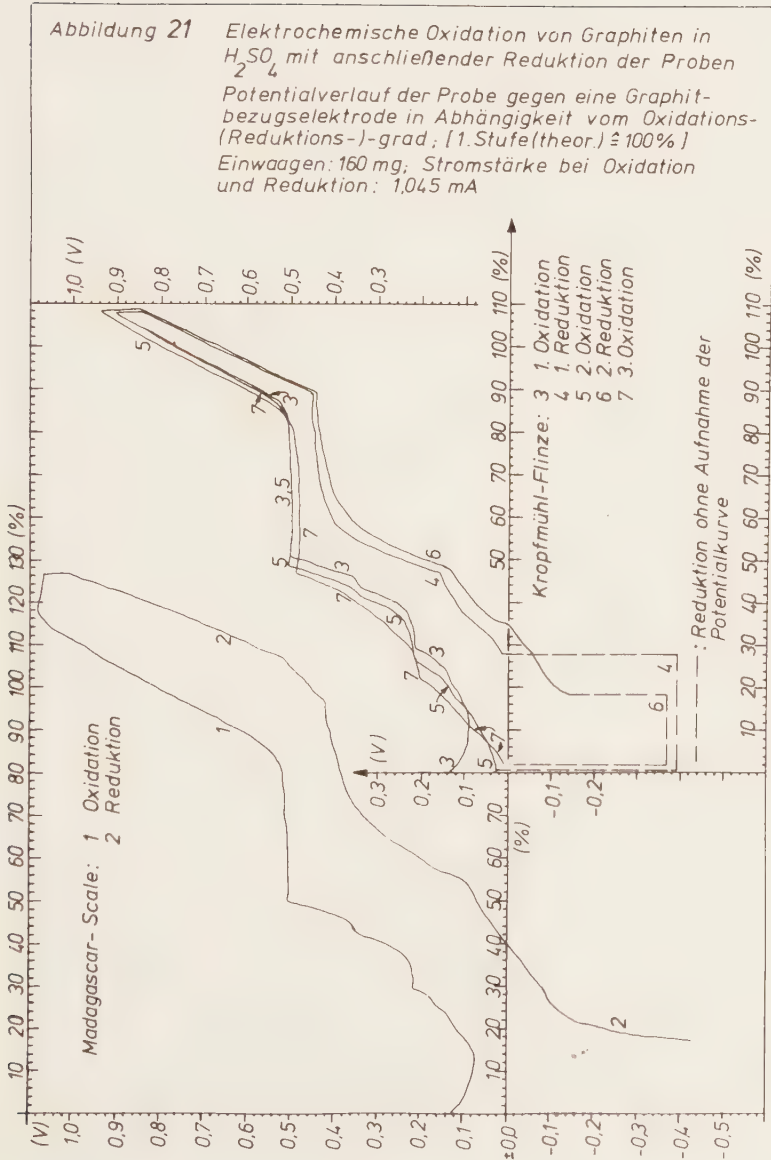
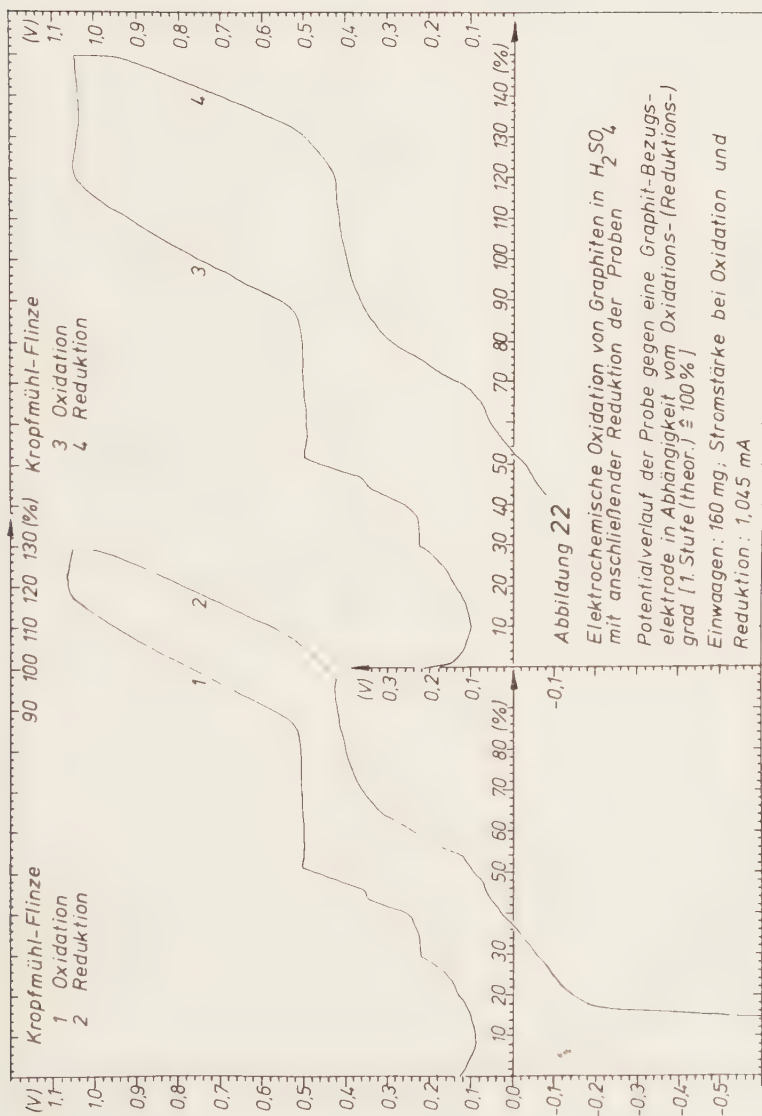


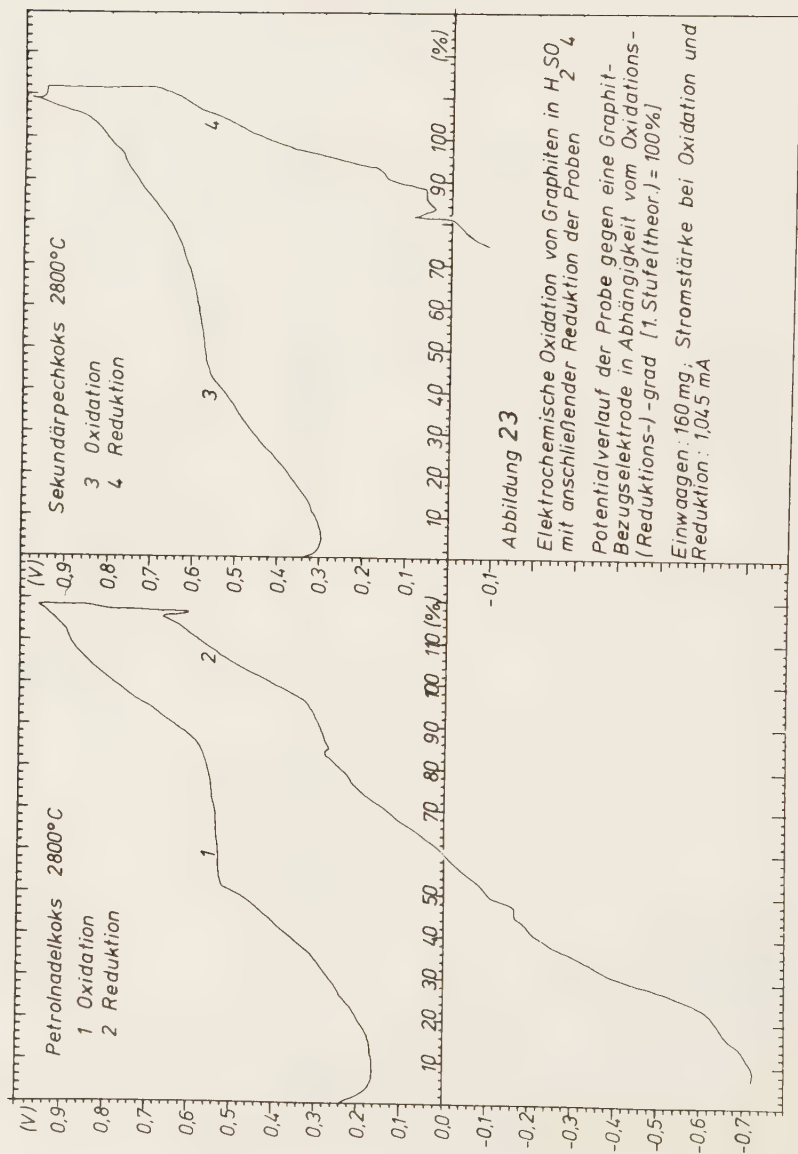
Tabelle 15 Oxidation und Reduktion von Kropfmühl-
Flinzen (Abb. 22, links)

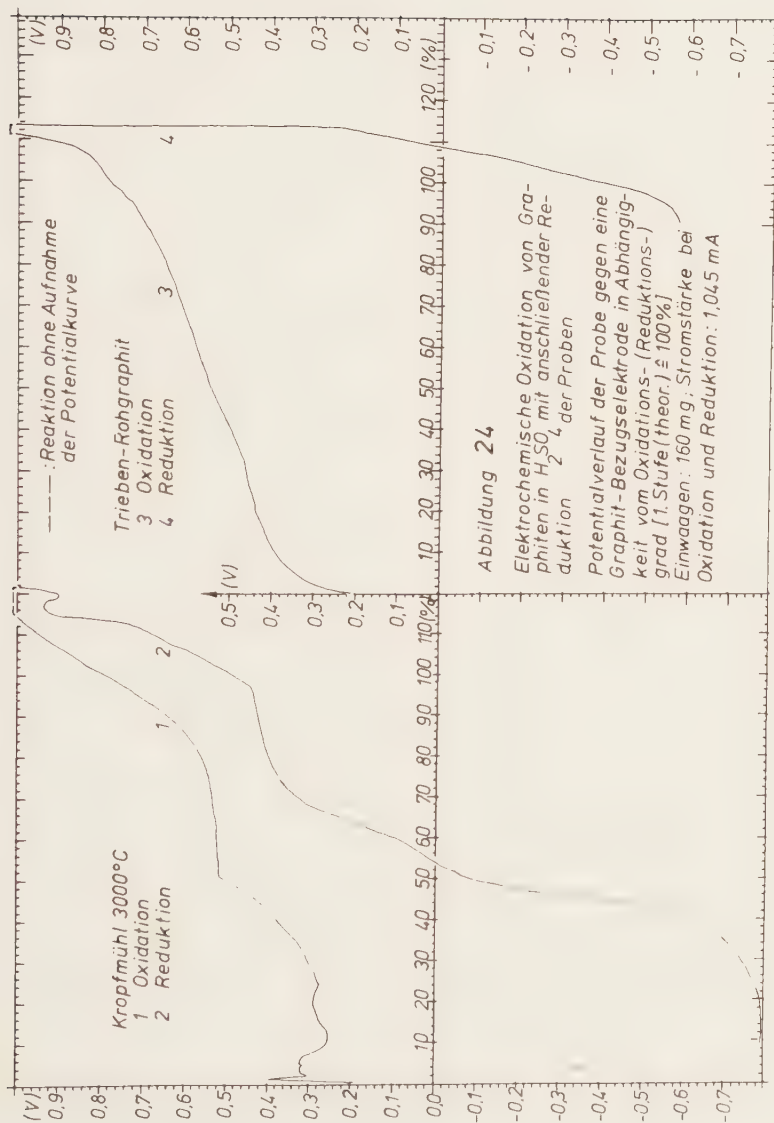
Abszissen- wert (%)	Differenz (%)	Zuordnung
0		Beginn der Oxidation
	51	Oxidation zur 2. Stufe
51		Beginn der Oxidation der 2. zur 1. Stufe
	43	Teilweise Oxidation der 2. zur 1. Stufe
(94)		1. Stufe (84,3 Mol-%) neben 2. Stufe
	32	Zusätzlicher, umkehrbarer oxidativer Vorgang
(126)		
	3	Zusätzlicher, nicht umkehrbarer oxidativer Vorgang
129		Ende der Oxidation, Beginn der Reduktion
	32	Zusätzlicher, umkehrbarer reduktiver Vorgang
97		Beginn der Reduktion der 1. Stufe (84,3 Mol-%) zur 2. Stufe
	43	Reduktion zur 2. Stufe
47		2. Stufe

Tabelle 16 Oxidation und Reduktion von Kropfmühl-
Flinzen (Abb. 22, rechts)

Abszissen- wert (%)	Differenz (%)	Zuordnung
0		Beginn der Oxidation
	52	Oxidation zur 2. Stufe
52		Beginn der Oxidation der 2. zur 1. Stufe
	52	Oxidation der 2. zur 1. Stufe
(104)		1. Stufe
	30	Zusätzlicher, umkehrbarer oxidativer Vorgang
(134)		
	16	Zusätzlicher, nicht umkehrbarer oxidativer Vorgang
150		Ende der Oxidation, Beginn der Reduktion
	30	Zusätzlicher, umkehrbarer reduktiver Vorgang
120		Beginn der Reduktion der 1. zur 2. Stufe
	52	Reduktion zur 2. Stufe
68		2. Stufe







Es liegt nahe, die erste im Verlauf der Reduktion auftretende Unstetigkeitsstelle im Hinblick auf das darauffolgende Plateau als Zeichen für den Beginn des Gleichgewichts der 1. und der 2. Stufe anzusehen. Für die vom Beginn der Reduktion bis zu diesem Knickpunkt verbrauchten Reduktionsäquivalente wäre dann nicht der Übergang von der 1. in die 2. Stufe des Graphitbisulfats, sondern ein anderer reduktiver Vorgang verantwortlich.

Dieser Vorgang dürfte bei der Oxidation in umgekehrter Richtung ablaufen, und zwar entweder nach oder neben der Bildung der 1. Stufe. Das in Abschnitt 3.3.5.4. erwähnte, bei der Überoxidation von gut kristallisierten Graphiten auftretende Plateau wird von Ubbelohde u.a. (68) mit dem Aufbau einer Sauerstoff-Überspannung erklärt. Die gleichen Autoren halten auch die Einlagerung von Peroxosulfat im Rahmen der Überoxidation für denkbar, räumen aber ein, daß es sich um eine sehr instabile Verbindung handelt.

Boehm u.a. (80) stellten fest, daß sich Graphit leicht in Graphitoxid umwandeln läßt, wenn gleichzeitig die Möglichkeit der Bildung des Graphitsalzes als Zwischenstufe gegeben ist. Die weitere Oxidation zum Graphitoxid verläuft dann um so schneller, je mehr Wasser in der Oxidationslösung vorhanden ist (dabei darf jedoch eine kritische H_2O -Konzentration, die zur Zersetzung des Graphitsalzes führen würde, nicht überschritten werden). Die genannten Autoren (80) konnten auch bei der elektrochemischen Oxidation von Graphit in 70-%iger HClO_4 und konz. H_2SO_4 Graphitoxid darstellen, das sie röntgenographisch nachwiesen, wobei die Oxidation in Perchlorsäure zu besseren Ergebnissen führte.

Besenhard und Fritz berichten in einer neueren Arbeit (81), daß bei der Überoxidation von Graphitfolie in oxidationsstabilen Säuren (u.a. auch in H_2SO_4) ein Graphitoxid gebildet wird. Der Oxidationsgrad des Graphitoxids ist aber niedriger

als bei der chemischen Oxidation (vielleicht sollte man besser von einem Vorläufer des Graphitoxids sprechen). Die Oxidation über die 1. Stufe kann (bis die O_2 -Entwicklung eine Grenze setzt) ziemlich weit geführt werden, und zwar um so weiter, je mehr Wasser die Säure enthält (in Übereinstimmung mit der Arbeit der vorher erwähnten Autoren (80)). Nach Besenhard und Fritz sind die Reaktionen reversibel, wobei die Reversibilität mit abnehmendem Wassergehalt zunimmt. Hier wäre zu bemerken, daß die Reaktion nicht im streng thermodynamischen Sinne reversibel ist, da z.B. die Potentialkurven eine deutliche Hysterese zeigen; die Autoren schränken denn auch an einer Stelle den Begriff auf "reversibel bezüglich der Energiebilanz" ein (81). Besser wäre es wohl, von einer umkehrbaren Reaktion zu sprechen.

In den Tabellen 13 bis 16 wurden die aus den Reduktionskurven erhaltenen Ladungsäquivalente einem umkehrbaren Vorgang zugerechnet und in die Oxidationsvorgänge übernommen. Es hat den Anschein, als ob maximal etwa 30 % Oxidationsäquivalente für den umkehrbaren Vorgang, der sich neben der Bildung der 1. Stufe des Graphit-bisulfats abspielt, verbraucht werden (wenn man die zur Oxidation von Graphit zur 1. Stufe benötigten Oxidationsäquivalente gleich 100 % setzt).

Dehnt man die Oxidation weit über das für die Oxidation zur 1. Stufe erforderliche Maß aus (siehe Tabelle 16), so bleibt auch nach Berücksichtigung der eben beschriebenen "umkehrbaren Reaktion" noch ein Rest an Oxidationsäquivalenten, denen kein reduktiver Vorgang zugeordnet werden kann. Es dürfte dafür ein nicht umkehrbarer Vorgang verantwortlich sein, also etwa die Oxidation von Kohlenstoff zu einer unter den genannten Bedingungen nicht mehr reduzierbaren Spezies.

Dabei brauchte es sich nur um geringe C-Mengen handeln. Im Extremfall, der Oxidation zu CO_2 , würde eine Menge von 1 % der Einwaage an Kohlenstoff schon soviel Oxidationsäquivalente verbrauchen, wie für die ganze Probe bei der Oxidation bis

zur 1. Stufe benötigt werden. Die gleichen Überlegungen könnten auch zur Erklärung der Verhältnisse bei der Reaktion von ~~X~~SSR-Rohgraphit und Ceylon-Stückgraphit "soft" zu den Bisulfaten angestellt werden. Man könnte daran denken, daß bei diesen Graphiten neben der Oxidation zu den Einlagerungsverbindungen noch ein anderer oxidativer Vorgang abläuft, der zur Verschiebung der Plateaus in Richtung eines höheren Stromverbrauchs führt.

Der zweite Knickpunkt der Reduktionskurven dürfte dem Beginn des Gleichgewichts zwischen der 2. und der 3. Stufe zuzuordnen sein. Die Differenz der Abszissenwerte dieser beiden Knickpunkte (1./2. - 2./3. Stufe) wäre dann gleichzusetzen mit den für die Reduktion der 1. zur 2. Stufe benötigten Reduktionsäquivalenten. Diese Differenz stimmt jedoch nur für den bis 150 % oxidierten Kropfmühl-Flinzgraphit (Tabelle 16) mit dem für die Oxidation bis zur 2. Stufe erhaltenen Wert (Abstand Nullpunkt - 1. Knickpunkt der Oxidationskurve) überein. Die anderen, nicht so weit oxidierten Proben zeigen einen Abstand der Abszissenwerte der beiden Unstetigkeitsstellen der Reduktionskurve von 42 bzw. 43 %. Dies bedeutet, daß zwischen den beiden Punkten nur 82 bis 84 % der 1. Stufe reduziert wurden, also dürfte auch nur die entsprechende Menge der 2. Stufe vorher zur 1. Stufe oxidiert worden sein.

Aus dem Vergleich dieser Ergebnisse bei den Flockengraphiten kann man schließen, daß die Oxidation der 2. zur 1. Stufe zunächst nur bis zu einem Gehalt von 82 bis 84 Mol-% der 1. Stufe fortschreitet. Neben diesem Vorgang oder daran anschließend werden für einen umkehrbaren Oxidationsvorgang (Bildung eines Vorläufers des Graphitoxids?) 30 bis 32 % (in der oben definierten Abszissenskala) Oxidationsäquivalente verbraucht. Man beachte, daß sich die genannten Zahlen auf die verwendete, ca. 96-%ige Schwefelsäure beziehen, bei höherem Wassergehalt dürften die 32 % noch überschritten werden können. Kleinere Werte als der Grenzwert von 30 bis 32 % für die verwendete

Säure ergeben sich, wenn man die Oxidation früher abbricht.

Setzt man die Oxidation noch weiter fort, so tritt in zunehmendem Maße eine unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht mehr durch Reduktion umkehrbare Reaktion hinzu. Parallel zu dieser Reaktion oder nach dieser (den Meßergebnissen zufolge aber jenseits von 130 % Oxidation) erfolgt die Umwandlung der Restmenge der 2. in die 1. Stufe. Bei einer Oxidation bis zu 150 % war die Oxidation zur 1. Stufe abgeschlossen.

In Tabelle 14 gibt es eine Unstimmigkeit, da die 19 % Reduktionsäquivalente bis zum 1. Knickpunkt mit den 15 % Oxidationsäquivalenten, die als Rest verbleiben, schlecht korreliert werden können. Man könnte hier einen nicht umkehrbaren reduktiven Vorgang annehmen.

Im Zusammenhang mit der Deutung der in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse wird ergänzend angenommen, daß in der Reduktionsphase vor dem 1. Knickpunkt die Pt-Elektrode auf ein mit dem reversiblen Vorgang verbundenes Gleichgewicht anspricht und nicht auf ein Gleichgewicht der im Falle einer unvollständigen Oxidation (wohl in Bereichen der Proben substanz, die von der Elektrode weiter entfernt sind) noch vorhandenen Reste der 2. Stufe mit der 1. Stufe.

3.3.5.6. Berechnung von Coulombschen Wechselwirkungsenergien zur Abschätzung der Möglichkeit des Auftretens einer Mischstruktur mit alternierenden Abständen der Einlagerungsschichten beim Graphitbisulfat

Bei den besonders gut kristallisierten Graphiten (Madagascar-Scale und China-Großflocke) sind zwischen den Plateaus der 2. und der 3. sowie zwischen denen der 3. und der 4. Stufe weitere, gut ausgeprägte Unstetigkeitsstellen in den Potentialkurven zu beobachten.

Eine Erklärungsmöglichkeit für dieses Phänomen schien das Auftreten z.B. einer 2,5-ten Stufe, d.h. einer Mischstruktur zu sein, die dadurch gekennzeichnet sein sollte, daß zwischen je zwei Einlagerungsschichten abwechselnd z.B. zwei, drei, zwei, drei usw. Graphitschichten aufeinanderfolgen. Zur Beurteilung der Frage: Was ist energetisch günstiger, eine solche alternierende Struktur oder ein Nebeneinander von 2. und 3. (bzw. 3. und 4.) Stufe? wurden Näherungsrechnungen durchgeführt.

Die Rechnungen beschränken sich auf den Vergleich der Coulombschen Energien. Ein Anion und ein Kation wurden jeweils als Punktladung im Zentrum einer Kugel vom Radius 200 [Å] befindlich angenommen; berechnet wurde die elektrostatische Wechselwirkung mit allen anderen innerhalb dieser Kugel befindlichen Ladungen. Diese Überschlagsrechnungen wurden für zwei mögliche Grenzstrukturen des mesomeren Systems durchgeführt, die vom energetischen Standpunkt aus am günstigsten erschienen. Im einzelnen wurden folgende Überlegungen angestellt:

Für alle Stufen soll gelten, daß jede Einlagerungsschicht, in der eine negative Ladung auf die Fläche von 24 C-Atomen kommt, von zwei positiv geladenen Graphitschichten mit der Ladungsdichte C_{48}^+ flankiert wird, dabei wird eine lokalisierte Schichtladung angenommen. Wegen der elektrischen Abstoßung

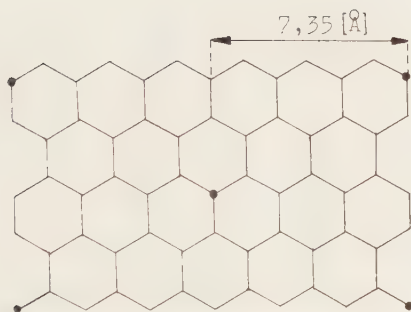


Abbildung 25 Lage der negativen Ladungen einer Einlagerungsschicht in Bezug auf das Graphitgitter (1 negative Ladung auf der Fläche von 24 C-Atomen)

scheint eine Dreieckspackung der Anionen logisch. Dann werden positive Löcher in den Graphitschichten durch elektrische Anziehung besonders in der Nähe der Anionen konzentriert sein. Je eine positive Ladung käme dabei über eine negative Ladung der Einlagerungsschicht zu liegen. Die begleitenden positiven Löcher jeweils eines Anions gehören der einen Graphitschicht, diejenigen seiner vier nächsten Anionennachbarn der gegenüberliegenden Graphitschicht an. Die positiven Löcher haben demnach im Vergleich mit den Anionen der Einlagerungsschicht die halbe Ladungsdichte.

In Abb. 25 ist die Lage der negativen Ladungen in Bezug auf eine Graphit-Schichtebene dargestellt. Die Lage der Anionen entspricht gleichzeitig der Summe der Projektionen der ober- und unterhalb der Einlagerungsschicht befindlichen positiven Ladungen der flankierenden Graphitschichten. (Notwendigerweise überlagern sich bei der 1. Stufe zwei solche positiven Teilgitter, so daß in diesem Falle auch in den Graphitschichten die Ladungsdichte C_{24}^+ zustandekommt).

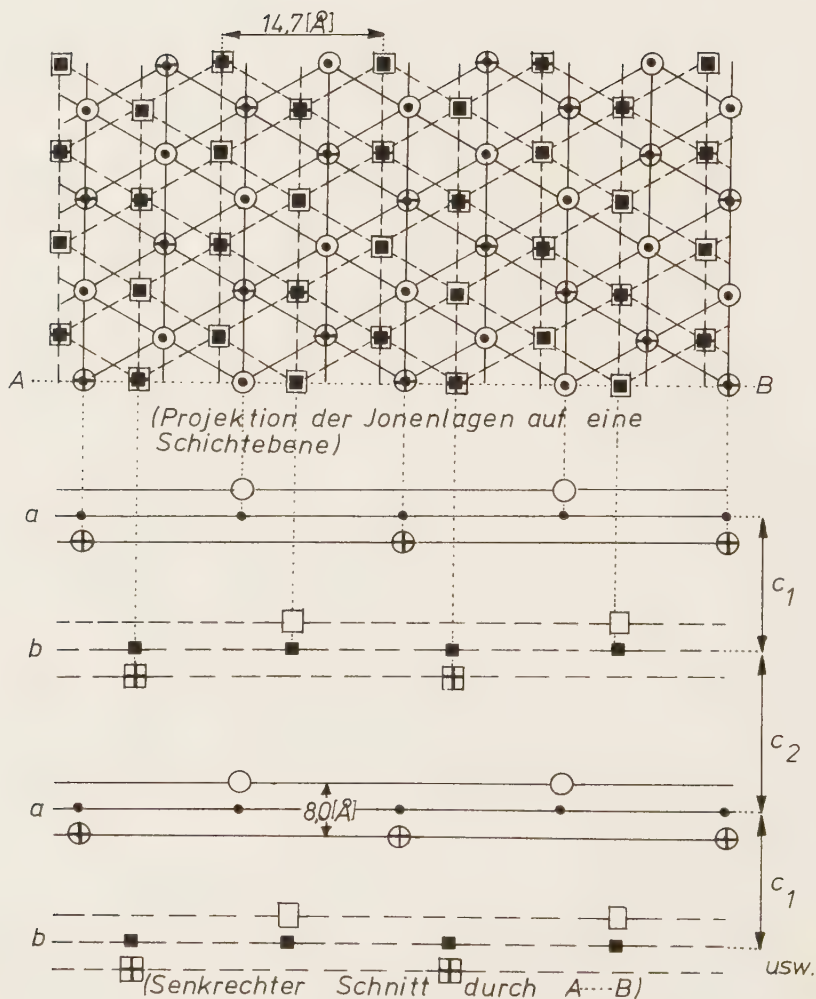


Abbildung 26 Denkbare Jonenanordnung (Anionen "auf Lücke") in einer Einlagerungsverbindung mit alternierenden Schichtabständen c_1 und c_2

• Anionen, ○, ⊕ Kationen eines Schichtpakets der Position $\overline{a}$
 ■, □, ⊞ $\overline{b}$

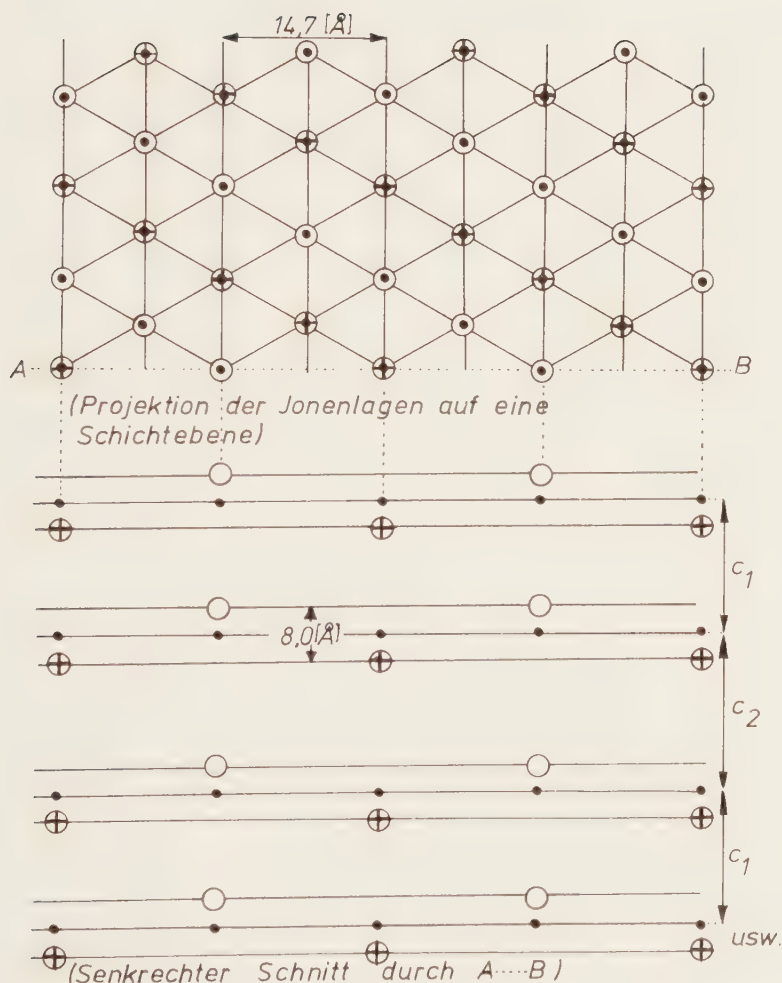


Abbildung 27 Denkbare Jonenanordnung in einer Einlagerungsverbindung mit alternierenden Schichtabständen c_1 und c_2

• Anionen $\bigcirc \oplus$ Kationen

Nimmt man die oben beschriebene Anordnung der Ionen zueinander in einem Schichtpaket, bestehend aus einer negativ geladenen Einlagerungsschicht und zwei diese flankierenden Graphitschichten, als gegeben an, so bleibt noch zu überlegen wie diese Pakete gegeneinander angeordnet sind. Dafür wurden zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen:

Bei der Anordnung entsprechend Abb. 26 liegen die negativen Ladungen der benachbarten Einlagerungsschichten auf Lücke zueinander; auch die Gitterpunkte der positiven Ladungen jeweils benachbarter Schichtpakete sind so gelegt, daß die Abstoßung möglichst klein wird (d.h. möglichst wenig kleine Abstände zu gleichnamigen Ladungen).

Bei der Anordnung nach Abb. 27 liegen die negativen Ladungen (in Richtung der c-Achse betrachtet) direkt übereinander; die jeweils auf der gleichen c-Achse liegenden positiven Ladungen sind voneinander abgewandt.

Zur Berechnung wurden die Ionengitter in geeignete Gitterpunktlinien, Rechtecknetze und rechtwinklige Teilgitter zerlegt, die Polarkoordinaten R (bis $R = 200 [\text{\AA}]$) der Gitterpunkte in Bezug auf das Zentralion berechnet und schließlich die Summe aller $1/R$ für die Wechselwirkungen der gleichnamigen und ungleichnamigen Ladungen gebildet. Die Rechnungen wurden mit einem programmierbaren Taschenrechner (Modell HP-25, Firma Hewlett-Packard) durchgeführt.

Die Gitterenergie für die "200 $[\text{\AA}]$ -Kugel" wurde noch auf jeweils 1 Mol C-Atome umgerechnet. Für diese molare Gitterenergie $E_G(200 [\text{\AA}])$ gilt, wenn man n (aus $C_n^+ HSO_4^- \dots$) berücksichtigt:

$$E_G(200[\text{\AA}]) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{n} \cdot \frac{(e^-)^2 \cdot N_L}{4\pi \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} \right) \left(\sum_{++;--}^{R \leq 200 [\text{\AA}]} \frac{1}{R} - \sum_{+-;-+}^{R \leq 200 [\text{\AA}]} \frac{1}{R} \right) [\text{J/mol}] \quad (37).$$

Der Faktor $1/2$ ergibt sich aus der Aufteilung der einzelnen Wechselwirkungsenergien auf die jeweils beteiligten zwei Part-

Tabelle 12 Berechnung von Coulombschen Wechselwirkungen

	$R \leq 200 \text{ [\AA]}$ $\sum_{\substack{+-; -+ \\ [R^{-1}]}} 1/R$	$R \leq 200 \text{ [\AA]}$ $\sum_{\substack{++; -- \\ [R^{-1}]}} 1/R$	$E_G(200 \text{ [\AA]})$ [J/mol]
a) Anordnung nach Abb. 26			
2. Stufe: $n = 48$ $c_1 = c_2 = 11,33 \text{ [\AA]}$	711,1565490	710,4463565	- 10252
3. Stufe: $n = 72$ $c_1 = c_2 = 14,72 \text{ [\AA]}$	547,1496284	546,3303689	- 7883,92
4. Stufe: $n = 96$ $c_1 = c_2 = 18,09 \text{ [\AA]}$	446,0094608	444,9171408	- 7883,73
2,5. Stufe: $n = (48 + 72)/2$ $c_1 = 11,33 \text{ [\AA]}$ $c_2 = 14,72 \text{ [\AA]}$	618,5360060 Mittelwert 2./3. Stufe:	618,5360026	- 1177,9 - 9068,0
3,5. Stufe: $n = (72 + 96)/2$ $c_1 = 14,72 \text{ [\AA]}$ $c_2 = 18,09 \text{ [\AA]}$	491,0689854 Mittelwert 3./4. Stufe:	490,5092837	- 4616,7 - 7883,8
b) Anordnung nach Abb. 27			
2. Stufe: $n = 48$ $c_1 = c_2 = 11,33 \text{ [\AA]}$	710,9192726	710,4763457	- 6394
3. Stufe: $n = 72$ $c_1 = c_2 = 14,72 \text{ [\AA]}$	547,2593014	545,9826992	- 12285
2,3. Stufe: $n = (48 + 72)/2$ $c_1 = 11,33 \text{ [\AA]}$ $c_2 = 14,72 \text{ [\AA]}$	618,5360060 Mittelwert 2./3. Stufe:	618,5360026	- 1177,9 - 9339,5

nerionen. Setzt man ϵ , die relative Dielektrizitätskonstante, gleich 1 und verwendet für $1/R$ die Dimension $[\text{\AA}^{-1}]$ (Faktor 10^{10} gegenüber $[\text{m}^{-1}]$), so resultiert nach Einsetzen der Werte $e^- = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ [A} \cdot \text{sec]}$ für die Elementarladung, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ [A} \cdot \text{sec} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$ für die Influenzkonstante und $N_L = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}]$ für die Loschmidtsche Zahl:

$$E_G(200 [A]) = \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{(1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{10}}{4\pi \cdot 1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} \right] =$$

$$= \frac{1}{n} (6,929 \cdot 10^5) \left(\sum_{++;--}^R \frac{1}{R} - \sum_{+-;-+}^R \frac{1}{R} \right) [J/mol] \quad (38).$$

Tabelle 12 gibt eine Übersicht über die Berechnungen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die so formulierten Mischstrukturen weniger stabil sein sollten als nebeneinander vorliegende benachbarte Stufen der Einlagerungsverbindungen. Die Unstetigkeitsstellen in den Potentialkurven, von denen am Anfang dieses Abschnitts die Rede war, lassen sich demnach so nicht deuten (in Übereinstimmung mit Röntgenstrukturanalysen, in denen nach dem bisher Berichteten noch keine solche Mischstruktur gefunden wurde).

3.3.5.7. Überlegung zur Verschiebung der Abszissenwerte bei den Flockengraphiten

Die bei den Flockengraphiten zu beobachtenden Plateaus für die Gleichgewichte der 2. und 3. bzw. der 3. und 4. Stufe erscheinen gegenüber der Theorie zu früh. Der Grund hierfür könnte in einer Störung des Gleichgewichts liegen:

Möglicherweise wird die niedrigere Stufe des neuen Phasengleichgewichts in der Nähe der Stromzuführung bereits gebildet (und dementsprechend "sieht" die Pt-Elektrode schon das neue Gleichgewicht in Bezug auf die Elektronenverteilung), während in entfernteren Bereichen die Oxidation der höheren Stufe des alten Gleichgewichts noch nicht abgeschlossen ist. Voraussetzung für diese Erklärung wäre allerdings ein relativ hoher Widerstand in der Packung der Graphitteilchen.

3.3.5.8. Überlegungen zum Plateauverlauf in den Potentialkurven

Selbst bei den am besten kristallisierten Graphiten verlaufen die Plateaus nur über verhältnismäßig kurze Strecken, wobei das dem Gleichgewicht zwischen 1. und 2. Stufe entsprechende Plateau dem Idealverhalten etwas näher kommt. Zu erwarten wäre ja eine konstante Potentialdifferenz jeweils so lange, wie zwei feste Phasen, in diesem Falle die in ihrer Stufenordnung benachbarten Einlagerungsverbindungen, miteinander im Gleichgewicht stehen.

Nach den Meßergebnissen verlaufen aber die Potentialkurven nur über eine kurze Strecke im Anschluß an einen Knickpunkt, d.h. nach dem Auftreten eines neuen Phasengleichgewichts, annähernd horizontal; die Kurve steigt wieder an, sobald sich etwas mehr von der höheren Stufe in die nächstniedere umgewandelt hat. Gegen Ende des Gleichgewichts, wenn fast nur noch die niedrigere Stufe vorliegt, wächst das Potential steil an, um dann schließlich in das Plateau eines neuen Gleichgewichts einzumünden.

Eine Erklärungsmöglichkeit könnte vom thermodynamischen Standpunkt aus in Entropieunterschieden gesucht werden.

Nimmt man an, daß bei Beginn eines neuen Phasengleichgewichts die neu entstehende, niedrigere Stufe in kompakter, zusammenhängender Form um die stromzuführende Pt-Anode herum gebildet wird, dann ist zuerst die Existenz zweier separater fester Phasen gegeben. Möglicherweise verbleibt aber beim weiteren Fortschreiten der Oxidation die noch übrige höhere Stufe mehr und mehr in Form insulärer, voneinander getrennter Schichtpakete verschiedener Ausdehnung, während der Großteil der neu gebildeten Phase ein zusammenhängendes Ganzes bildet. Metz und Hohlwein (82) fanden bei Untersuchungen der

Einlagerung von FeCl_3 in Graphit, daß man das Stufenmodell besser als idealisierten Grenzfall betrachtet, während in der Regel eine unperiodische Stapelfolge auftritt. Zur periodischen Anordnung würde demnach nur eine gewisse Tendenz bestehen.

Der in Form von unregelmäßig verteilten Inseln vorliegenden höheren Stufe käme eine erhöhte Entropie zu. Dies aber würde sich bei der Reaktion, der die gemessene EMK entspricht, nämlich dem Übergang von der niederen in die höhere Stufe der Einlagerungsverbindung unter Oxidation des Graphits an der anderen Elektrode, in einer Vergrößerung von ΔS in positiver Richtung und damit zu einer Veränderung von ΔG in Richtung eines größeren negativen Wertes auswirken. Entsprechend müßte auch der Absolutbetrag der EMK ansteigen, was den Anstieg des Plateaus erklären würde.

Unter den gleichen Voraussetzungen müßte sich bei der elektrochemischen Reduktion einer niederen Stufe das Umgekehrte abspielen: Es handelt sich um die gleiche Reaktion bezüglich der EMK, doch wäre in diesem Falle gegen Ende der Reduktion die *n i e d e r e* Stufe mit der erhöhten Entropie behaftet. Von der reinen niederen Stufe bzw. dem ersten Auftreten der höheren Stufe ausgehend wäre zuerst ein Plateau zu erwarten; mit zunehmender Reduktion der niederen Stufe würde aber wegen des Einflusses der Entropie (ΔS würde kleiner werden, ΔG weniger negativ und der Absolutbetrag der EMK würde kleiner) das Potential bis zum Erreichen des nächsten Gleichgewichts abnehmen.

Eine Aufnahme der Potentialdifferenzen während der Reduktion des über die 1. Stufe hinaus oxidierten Graphit-Bisulfats (Abbildungen 21 und 22, Seiten 73 und 75) scheint dieses Ergebnis zu bestätigen: Im Unterschied zu den Verhältnissen bei der Oxidation findet man dort einen Knickpunkt, wo die Reduktion zur 2. Stufe ihren Anfang nimmt, dann folgt ein Plateau und schließlich sinkt der Potentialwert mit Fortschreiten der Reduktion.

3.3.5.9. Berechnung des Entropieeffekts einer ungeordneten Verteilung von Schichtpaketen zweier Stufen einer Einlagerungsverbindung

Zur Abschätzung der Entropieerhöhung, die eine ungeordnete Verteilung von Schichtpaketen zweier Stufen mit sich bringt, sei folgendes Modell durchgerechnet:

1 Mol $C_{72}^{+}HSO_4^{-}$... (3. Stufe) soll sich in 9 Molen der 2. Stufe ($C_{48}^{+}HSO_4^{-}$...) verteilen. Um eine möglichst große Zahl von Verteilungsmöglichkeiten der Schichtpakete berücksichtigen zu können, wird eine dreidimensionale Verteilung von Inselartigen individuellen Paketen angenommen. Hérold oder Setton (91) haben ein solches Modell für Graphitkalium diskutiert; danach sind gegen Ende der Oxidation von der 3. zur 2. Stufe dieser Verbindung im Kristall Inseln der 3. Stufe vorhanden. Dieses Modell vermeidet, daß Einlagerungsschichten völlig geändert werden müssen, um eine niedrigere Stufe zu bilden.

$62,9 [Å^2]$ ist der Flächenbedarf von 24 C-Atomen einer Graphitschicht. Wenn man sich die individuellen Schichtpakete als "Inseln" mit einem Durchmesser von ca. $900 [Å]$ vorstellt, dann beträgt die Inselfläche ca. $630000 [Å^2]$. Ein Schichtpaket der 3. Stufe besteht dann neben der Einlagerungsschicht aus 3 Graphitschichten von der genannten Fläche, ein Schichtpaket der 2. Stufe dementsprechend aus 2 Graphitschichten und der Einlagerungsschicht. Eine Graphitschicht enthält dann 240000 C-Atome, d.h. in einer "Insel" der 2. Stufe sind 480000, in einer "Insel" der 3. Stufe 720000 C-Atome enthalten. Vergleicht man noch mit der Anzahl der insgesamt in 9 Molen bzw. 1 Mol der Einlagerungsverbindung enthaltenen C-Atome ($9 \cdot N_L \cdot 48$ für die 2., $1 \cdot N_L \cdot 72$ für die 3. Stufe), so erhält man die Anzahl der möglichen individuellen Schichtpakete:

$$N_{2.\text{St.}} = (9 \cdot N_L \cdot 48) / 480000 = (9 \cdot N_L) / 10000 \quad (31) \text{ und}$$

$$N_{3.\text{St.}} = (1 \cdot N_L \cdot 72) / 720000 = N_L / 10000 \quad (32).$$

Für die Verteilung der Schichtpakete sind $N_{2.\text{St.}} + N_{3.\text{St.}}$ Plätze vorhanden; die Anzahl der Verteilungsmöglichkeiten p von Schichtpaketen der 2. und der 3. Stufe ist gegeben durch:

$$p = (N_{2.\text{St.}} + N_{3.\text{St.}})! / (N_{2.\text{St.}}! N_{3.\text{St.}}!) \quad (33).$$

Die Entropiedifferenz ergibt sich nach

$$\Delta S = k \cdot \ln p \quad (34),$$

k ist die Boltzmann-Konstante. Kombination beider Gleichungen, Anwendung der Stirlingschen Näherungsformel und Berücksichtigung der großen Werte für $N_{2.\text{St.}}$ und $N_{3.\text{St.}}$ führt zu der Beziehung:

$$\Delta S = k [(N_{2.\text{St.}} + N_{3.\text{St.}}) \cdot \ln (N_{2.\text{St.}} + N_{3.\text{St.}}) - N_{2.\text{St.}} \cdot \ln N_{2.\text{St.}} - N_{3.\text{St.}} \cdot \ln N_{3.\text{St.}}] \quad (35).$$

Setzt man die obigen Werte ein, so ergibt sich:

$$\Delta S = 1,38 \cdot 10^{-23} [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] \cdot 1,95 \cdot 10^{20} = 2,69 \cdot 10^{-3} [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (36a).$$

(wenn man auf 1 Mol der 3. Stufe bezieht). Die entsprechende EMK-Differenz ergibt sich nach Multiplikation mit der Temperatur und Division durch die Faraday-Konstante:

$$\Delta_{\text{EMK}} = \frac{(2,69 \cdot 10^{-3} \cdot 294)}{96500} = 8,2 \cdot 10^{-6} [\text{V}] \quad (36b),$$

eine Differenz, die zu klein ist, als daß sie den Potentialanstieg nach den Plateaus erklären könnte.

3.4. Versuche zur Charakterisierung von Graphiten durch Oxidation mit Simons Reagenz

3.4.1. Theoretische Grundlagen

Die schwarzen Kohlenstoffe reagieren mit Simons Reagenz (83), d.i. einer Lösung von Silberdichromat in konz. Schwefelsäure, bei ca. 80°C unter vollständiger Oxidation zu CO_2 . Diese Reaktion wurde von M. Oberlin und Méring (84, 85) zur Charakterisierung von Graphiten und Kohlenstoffen vorgeschlagen und in mehreren Arbeiten (86 bis 89) hierzu benutzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit variiert dabei je nach dem eingesetzten Kohlenstoff.

Oberlin und Méring (85) entwickelten folgende Theorie zur Kinetik dieser Reaktion: Grundlage der Theorie ist, daß man die schwarzen Kohlenstoffe nach dem Charakter ihrer Kristallisation in verschiedene Spezies einteilt. Dabei ist eine grobe Klassifizierung in vier Typen möglich. Das eine Extrem bildet der perfekt ausgebildete hexagonale Kristall (als Typ F_3'' bezeichnet), das andere Kohlenstoff in der Erscheinungsform des Rußes mit seinen vielen Gitterstörungen und Fehlstellen, d.h. der parakristalline Kohlenstoff (F_1). Die zwischen diesen Extremen liegenden "Phasen" sollen durch Zwischenschichtatome gekennzeichnet sein, die den Schichtebenen "aufgepfropft" sind. Diese Zwischenschichtatome sollen infolge von Fehlern der Gitterstruktur aus den aromatischen Schichten herausragen.

Sind einer Graphitschicht auf beiden Seiten solche interstitiellen C-Atome fest aufgepfropft, so soll die als F_2 bezeichnete Spezies vorliegen; wenn sich diese Erscheinung auf eine Seite der Schichtebene beschränkt, dann soll der weniger gestörte Typ F_3' entstanden sein. Dem Typ F_3'' , d.h. dem idealen Graphit, wird die größte Reaktionsgeschwindigkeit zugeordnet. Typ F_3' soll langsamer reagieren, Typ F_2 noch langsamer und

der "Phase" F_1 entspricht schließlich die kleinste Reaktionsgeschwindigkeit.

Reale Graphite werden nun als Mischungen dieser Kristallisationstypen angesehen, wobei die einzelnen Komponenten, jede für sich, im Sinne einer Reaktion erster Ordnung oxidiert werden. Die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Komponenten seien deutlich verschieden, folgende Konstanten werden angegeben:

	$7 \cdot 10^{-3} \text{ [min}^{-1}\text{]}$	bis	$20 \cdot 10^{-3} \text{ [min}^{-1}\text{]}$	für den Typ F_1 ,
	$40 \cdot 10^{-3} \text{ [min}^{-1}\text{]}$	bis	$90 \cdot 10^{-3} \text{ [min}^{-1}\text{]}$	für den Typ F_2
und	$25 \cdot 10^{-2} \text{ [min}^{-1}\text{]}$	bis	$40 \cdot 10^{-2} \text{ [min}^{-1}\text{]}$	für die Typen F_3 .

Es sei kritisch angemerkt (40), daß die obenerwähnten "aufgepfropften" C-Atome wenn überhaupt, dann in geringer Zahl auftreten dürften, leicht wegoxidiert werden könnten (sicher leichter als die in Konkurrenz stehenden C-Atome der Basisflächen, schon aus geometrischen Gründen) und deshalb wohl keinen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben sollten.

Besser erscheint folgende Erklärung für die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten unterschiedlich gut kristallisierter Graphite (65): Entscheidend für den Angriff des Oxidationsmittels könnte sein, inwieweit sich das Graphitbisulfat bilden kann. In die Einlagerungsschichten könnte dann das Oxidationsmittel (Cr^{VI} , evtl. unter Beteiligung einer Silberspezies als Katalysator) durch Diffusion vordringen und anschließend mit den C-Atomen reagieren. Ist die Bildung des Bisulfats nicht möglich, z.B. bei den Rußen, so wäre eine Oxidation nur von den Rändern der Schichtebenen her möglich. Ein Verhalten, das dem Typ F_2 entspricht, könnte darauf beruhen, daß benachbarte Graphitschichten z.B. durch Schraubenversetzungen miteinander so verknüpft sind, daß die Bildung der Einlagerungsverbindung, die ja mit einer Schichtaufweitung verbunden ist, nicht stattfinden kann. Die "Verklammerung" der beiden Schichten müßte

erst beseitigt werden, was die Verlangsamung der Reaktion erklären könnte. Perfekt kristallisierter Graphit lagert Schwefelsäure ohne Schwierigkeiten ein und könnte aus diesem Grund am schnellsten durch Diffusion des Chromats zwischen die Schichten oxidiert werden.

Im folgenden sei die Theorie von Oberlin und Méring näher behandelt:

Es sei m_n die Masse einer Komponenten n im Zeitpunkt t , $m_{n(0)}$ die Anfangsmenge dieser Komponenten zur Zeit $t = 0$; entsprechend bedeute m die Gesamtmasse aller Komponenten zur Zeit t und $m_{(0)}$ die Masse des Gemisches am Anfang der Reaktion. Für jede Komponente gilt wegen der Kinetik erster Ordnung das Zeitgesetz:

$$\ln \frac{m_n}{m_{n(0)}} = - k_n t \quad (39);$$

k_n bedeutet die Geschwindigkeitskonstante der Komponenten n . Man kann also z.B. für drei Graphitphasen folgende Beziehung formulieren:

$$\ln \frac{m_1}{m_{1(0)}} = - k_1 t; \quad \ln \frac{m_2}{m_{2(0)}} = - k_2 t; \quad \ln \frac{m_3}{m_{3(0)}} = - k_3 t \quad (40a,b,c).$$

Man kennt die Ausgangsmenge $m_{(0)} = m_{1(0)} + m_{2(0)} + m_{3(0)}$ und ermittelt experimentell die in jedem Zeitpunkt noch vorhandene Menge $m = m_1 + m_2 + m_3$. Die Meßwerte werden in der Form:

$$\ln \frac{m}{m_{(0)}} = \ln \frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_{1(0)} + m_{2(0)} + m_{3(0)}} \quad (41)$$

als Ordinaten gegen t graphisch dargestellt. Zur Ermittlung der k_n und $m_{n(0)}$ geht man folgendermaßen vor: Es gelte

$$k_1 > k_2 > k_3 \quad (42).$$

Die Komponenten 1 und 2 sollen wegen Gl. (42) in der letzten Reaktionsphase schon abreagiert haben, so daß dann gilt $m_1, m_2 \rightarrow 0$. Aus Gl. (41) wird dann:

$$\ln \frac{m}{m_{(0)}} = \ln \frac{m_3}{m_{(0)}} = -k_3 t + \ln \frac{m_{3(0)}}{m_{(0)}} \quad (43),$$

wenn man unter Beachtung von Gl. (40c) umformt. Gl. (43) ist aber die parallelverschobene kinetische Gleichung der Komponenten 3; sie wird erfüllt durch die Gerade, welche man durch den letzten Abschnitt der nach Gl. (41) aufgetragenen Meßkurve ziehen kann. Verlängert man diese Gerade, bis $t = 0$ wird, so resultiert der Ordinatenabschnitt $\ln (m_{3(0)}/m_{(0)})$; ferner kann man k_3 und für jeden Zeitpunkt $\ln (m_3/m_{(0)})$ daraus entnehmen. Mit Hilfe der Werte für $m_3/m_{(0)}$ kann man umwandeln:

$$\ln \frac{m - m_3}{m_{(0)}} = \ln \frac{m_1 + m_2 + m_3 - m_3}{m_{(0)}} = \ln \frac{m_1 + m_2}{m_{(0)}} \quad (44).$$

Trägt man Gl. (44) als Ordinatenwerte in Abhängigkeit von t graphisch auf, so kann man wieder wie oben vorgehen:

Im Endabschnitt dieser Kurve soll wieder die am schnellsten reagierende Komponente 1 schon abreagiert haben, so daß gilt: $m_1 = 0$. Für diesen Endabschnitt kann man demnach formulieren:

$$\ln \frac{m - m_3}{m_{(0)}} = \ln \frac{m_1 + m_2 + m_3 - m_3}{m_{(0)}} = \ln \frac{m_2}{m_{(0)}} = -k_2 t + \ln \frac{m_{2(0)}}{m_{(0)}} \quad (45),$$

wenn man Gl. (40a) beachtet. Gl. (45) stellt die in Ordinatenrichtung um $\ln (m_{2(0)}/m_{(0)})$ verschobene kinetische Gleichung der Komponenten 2 dar; Gl. (45) wird auf die gleiche Weise wie Gl. (43) durch die Gerade erfüllt; die man durch den letzten Abschnitt der als Ordinatenwerte in Abhängigkeit von t aufgetragenen Gl. (44) ziehen kann. Die in Richtung $t = 0$ verlängerte Gerade ergibt den Ordinatenabschnitt $\ln (m_{2(0)}/m_{(0)})$, aus dem Anstieg der Geraden resultiert k_2 und für jedes t kann der zugehörige Betrag von $\ln (m_2/m_{(0)})$ entnommen werden.

Aus den nunmehr bekannten Daten $m_2/m_{(o)}$ und $m_3/m_{(o)}$ kann man berechnen:

$$\begin{aligned} \ln \frac{m - m_2 - m_3}{m_{(o)}} &= \ln \frac{m_1 + m_2 + m_3 - m_2 - m_3}{m_{(o)}} = \ln \frac{m_1}{m_{(o)}} = \\ &= -k_1 t + \ln \frac{m_1(o)}{m_{(o)}} \end{aligned} \quad (46),$$

wenn man Gl. (40a) beachtet. Trägt man demnach $\ln \frac{m - m_2 - m_3}{m_{(o)}}$

in Abhängigkeit von t graphisch auf, so erhält man damit eine Gerade, aus der sich die letzten noch unbekannten Parameter k_1 und $m_1/m_{(o)}$ entnehmen lassen.

3.4.2. Beschreibung der Apparatur und Ausführung der Messungen

Zur Messung wurde die in Abb. 28 dargestellte Apparatur verwendet. Das Reaktionsgefäß wird mit dem Probenmaterial und der Oxidationslösung beschickt. Die Lösung wird dabei mittels eines Glastrichters mit abgeknicktem Rohr vorsichtig in den seitlichen Ansatz des Gefäßes eingefüllt, um einen vorzeitigen Kontakt mit dem Graphit im anderen Gefäßteil zu vermeiden. Das System kann so mit zunächst getrennten Reaktionspartnern evakuiert und vorgeheizt werden. Auch das Evakuieren muß vorsichtig geschehen, damit von der Chromatlösung nichts zur Probe gelangt.

Diese Lösung wurde immer frisch hergestellt aus Silberdichromat und konz. Schwefelsäure bei 150°C (20 [g] $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pro 100 [ml] H_2SO_4). Das $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wurde aus $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und AgNO_3 bereitet. Pro Messung wurden 70 [mg] bis 80 [mg] Graphit (5,82 [mmol] bis 6,66 [mmol] = 23,3 [mval] bis 26,6 [mval] für die Oxidation zu CO_2) und 60 [ml] Silberdichromatlösung (entsprechend 167 [mval] Oxidationsäquivalenten, also ein genügend großer Überschuß) eingesetzt.

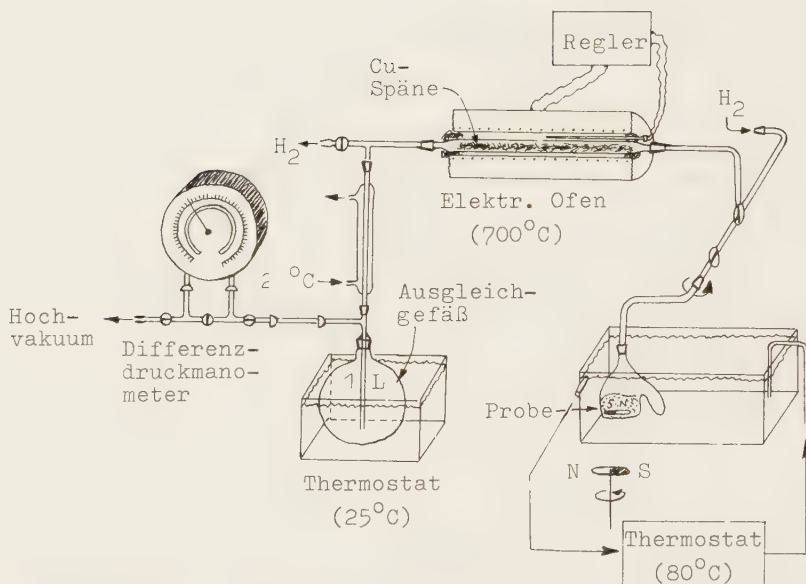


Abbildung 28 Apparatur zur Oxidation von Graphiten
mit Simons Reagenz

Da nur der CO_2 -Druck gemessen werden soll, müssen andere Gase aus dem System entfernt werden. Bei der Reaktionstemperatur von 80°C wird aus der Chromatlösung Sauerstoff frei, der bei 700°C (Elektrischer Ofen, Regelung über Thermostat) durch die in einem Quarzrohr befindlichen Cu-Späne gebunden wird. Vor jeder Messung wird das System evakuiert und mit Wasserstoff gespült, um den Cu-Katalysator zu regenerieren. Das dabei aus dem Sauerstoff auf dem Umweg über Kupferoxid entstehende Wasser wird abgepumpt (es entstanden jeweils ca. 0,2 [ml] Wasser, aus der eingesetzten Chromatmenge könnten bei vollständiger Zersetzung 1,5 [ml] Wasser gebildet werden). Wenn ein Vakuum von ca. 0,1 [Torr] erreicht ist, kann mit der Messung begonnen werden.

Die Oxidationslösung und die Graphitprobe sind inzwischen auf die Reaktionstemperatur von 80°C gebracht worden (durch Thermostat) und können durch Schwenken des Gefäßes um die in Abb. 28 eingezeichnete Achse vereinigt werden. Während der Reaktion wird das Gemisch magnetisch gerührt.

Die freiwerdende CO_2 -Menge wird durch ein Differenzdruck-Manometer gemessen (Differenzdruckmesser Typ FA 141, Firma Wallace & Tiernan-Chlorator GmbH, Günzburg/Donau). Der Innenraum des Manometers wird ständig durch eine Quecksilberdampfpumpe evakuiert. Im Manometer befindet sich eine mit dem zu messenden Druck beaufschlagte Dose, deren Bewegungen über ein Hebelsystem auf den Zeiger übertragen werden (Meßbereich bis 75 [Torr]).

Als "Polster" gegen Temperaturschwankungen im System ist ein Ausgleichgefäß eingebaut, das ebenso wie der darüber befindliche Kühler durch einen Thermostaten auf 25°C gehalten wird. Der Manometerteil ist mit dem übrigen Teil der Apparatur über Kugelschliffe flexibel verbunden.

Der Druck wurde am Anfang alle Minuten, gegen Ende der Reaktion in größeren Abständen abgelesen. Die Ablesung wurde so lange fortgesetzt, bis der Druckanstieg zeitlich konstant war (siehe Abschnitt 3.4.3.1.).

3.4.3. Auswertung und Diskussion

3.4.3.1. Auswertung der Meßergebnisse nach Oberlin und Méring

Die erhaltenen Meßdaten mußten zur Auswertung noch korrigiert werden, da auch nach der Beendigung der Oxidation noch ein schwacher, zeitlich konstanter Druckanstieg beobachtet wurde, der zwischen $4 \cdot 10^{-3}$ [Torr/min] und $15 \cdot 10^{-3}$ [Torr/min] lag (Durchschnittswert 10^{-2} [Torr/min]).

Der Grund hierfür wurde nicht gefunden; eine Undichtigkeit des Systems ließ sich nicht entdecken. Daneben käme auch eine Gasentwicklung aus der Chromatlösung in Frage, doch wird ja der entstandene Sauerstoff vom Kupfer abgefangen.

Der verwendeten, ca. 96-%igen Schwefelsäure entspricht zwar ein endlicher Partialdruck des Wassers, doch würde die H_2O -Entwicklung nach Erreichen eines Gleichgewichts zum Stillstand kommen. (Außerdem ist dieser Druck sehr klein. Aus der Formel von Greenewalt (90) für den H_2O -Partialdruck von 95-%iger Schwefelsäure: $\log p = A - \frac{B}{T}$ mit $A = 9,790$ und $B = 3888 [K]$ errechnet man für $T = 353 [K]$ einen Druck von $6 \cdot 10^{-2} [\text{Torr}]$).

Da der zu subtrahierende Druckanstieg klein war, konnte er als linear ansteigend betrachtet werden, ohne große Fehler in die Korrektur zu bringen. Vom abgelesenen Enddruck wurde jeweils der theoretisch aus Graphitmenge und C-Gehalt des Graphits berechnete CO_2 -Druck, der bei vollständiger Verbrennung zu erwarten war, abgezogen. Die Differenz ergibt den zeitlichen Gang des Druckes, um den zu korrigieren ist, wenn man noch durch die Zeit vom Anfang der Reaktion bis zur Endablesung teilt.

Zur Berechnung des theoretischen Enddruckes benötigt man noch einen Faktor für das Volumen des Systems, der wie folgt ermittelt wurde: Unter sonst gleichen Bedingungen ($700^\circ C$ Ofentemperatur, $80^\circ C$ Reaktionstemperatur) wurde Marmor in Schwefelsäure zersetzt. Die aus den Marmoreinwaagen ermittelten CO_2 -Mengen und die abgelesenen Enddrucke des entwickelten Gases ergeben den benötigten Umrechnungsfaktor, d.h. indirekt das Volumen der Apparatur (siehe Tabelle 17):

Tabelle 17 Ermittlung der Systemkonstanten durch Zersetzung von Marmor in Schwefelsäure

Marmoreinwaage		p_{CO_2} (Enddruck) [Torr]	p_{CO_2}/m_C [Torr/mg]
m_{CaCO_3} [mg]	m_C [mg]		
678,2	81,4	74,7	0,918
590,0	70,8	65,0	0,918
580,9	69,7	64,0	0,918
388,9	46,7	42,8	0,917
318,0	38,3	35,0	0,917

Aus der Einwaage des Graphits m_0 und seinem C-Gehalt A ergibt sich dann der theoretische Gesamtdruck $p_{E(\text{theor.})}$ des entstandenen CO_2 nach

$$p_{E(\text{theor.})} = 0,918 \text{ [Torr/mg]} \cdot m_0 \text{ [mg]} \cdot A \quad (47).$$

Aus Gl. (47) und dem zur Zeit t_E gemessenen Enddruck $p_{E(\text{gem.})}$ erhält man den korrigierten Druckwert $p_{\text{korr.}}$ für die Zeit t ($p_{\text{gem.}}$ = gemessener Druckwert zur Zeit t):

$$p_{\text{korr.}} = p_{\text{gem.}} - t \frac{p_{E(\text{gem.})} - 0,918 \text{ [Torr/mg]} \cdot m_0 \text{ [mg]} \cdot A}{t_E} \quad (48).$$

In Tabelle 18 ist ein Beispiel für eine solche Korrektur angeführt (siehe nächste Seite). Bedeutet m die zur Zeit t noch vorhandene Graphitmenge und entsprechend m_0 die Ausgangsmenge zur Zeit $t = 0$, so gilt:

$$\frac{m}{m_0} = \frac{p_{E(\text{theor.})} - p_{\text{korr.}}}{p_{E(\text{theor.})}} = 1 - \frac{p_{\text{korr.}}}{p_{E(\text{theor.})}} \quad (49).$$

Die m/m_0 -Werte werden zur Korrektur nach Oberlin und Méring (85) logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 30 bis 33, Seiten 106 bis 109). Zum Teil wurden Siebfraktionen verwendet (Abb. 29), die Zahlen hinter den Bezeichnungen dieser Proben geben die Maschenweiten der zur Trennung benützten Siebe in [mm] an.

Tabelle 18 Korrektur der Druckmeßwerte

Graphit: Kropfmühl-Flinze (Siebfraktion 0,1 [mm] bis 0,16 [mm])

Einwaage: 76,6 [mg]; C-Gehalt A = 0,997 (99,7 %)

$p_E(\text{theor.}) = (0,918 \cdot 76,6 \cdot 0,997 - 70,1)$ [Torr]

$p_E(\text{gem.}) = 73,2$ [Torr] ; $t_E = 218$ [min]

Aus Gl. (48) ergibt sich demnach:

$$p_{\text{korr.}} = p_{\text{gem.}} - t \cdot \frac{(73,2 - 70,1)}{218} \frac{[\text{Torr}]}{[\text{min}]}$$

t (min)	p _{gem.} (Torr)	p _{korr.} (Torr)	t (min)	p _{gem.} (Torr)	p _{korr.} (Torr)
1	0,3	0,3	33	57,3	56,8
2	0,7	0,7	34	58,4	57,9
3	1,2	1,2	35	59,5	59,0
4	1,8	1,7	36	60,5	60,0
5	2,5	2,4	37	61,3	60,8
6	3,3	3,2	38	62,2	61,7
7	4,4	4,3	39	63,0	62,4
8	5,7	5,6	40	63,7	63,1
9	7,2	7,1	41	64,3	63,7
10	8,9	8,8	42	64,9	64,3
11	10,8	10,6	43	65,4	64,8
12	13,0	12,8	44	65,9	65,3
13	15,3	15,1	45	66,3	65,7
14	17,7	17,5	46	66,8	66,1
15	20,1	19,9	47	67,2	66,5
16	22,7	22,5	48	67,5	66,8
17	25,3	25,1	49	67,8	67,1
18	27,9	27,6	50	68,1	67,4
19	30,4	30,1	52	68,6	67,9
20	32,9	32,6	55	69,3	68,5
21	35,4	35,1	60	70,0	69,1
22	37,9	37,6	65	70,4	69,5
23	40,2	39,9	70	70,8	69,8
24	42,3	42,0	75	71,0	69,9
25	44,4	44,0	80	71,2	70,1
26	46,4	46,0	85	71,3	70,1
27	48,3	47,9	90	71,5	70,2
28	50,0	49,6	100	71,6	70,2
29	51,6	51,2	110	71,7	70,1
30	53,2	52,8	120	71,8	70,1
31	54,7	54,3	150	72,3	70,2
32	56,1	55,6	185	72,8	70,2
			218 [⊗]	73,2 [⊗]	70,1 [⊗]

⊗ = t_E ; * = $p_E(\text{gem.})$; ⊕ = $p_E(\text{theor.})$

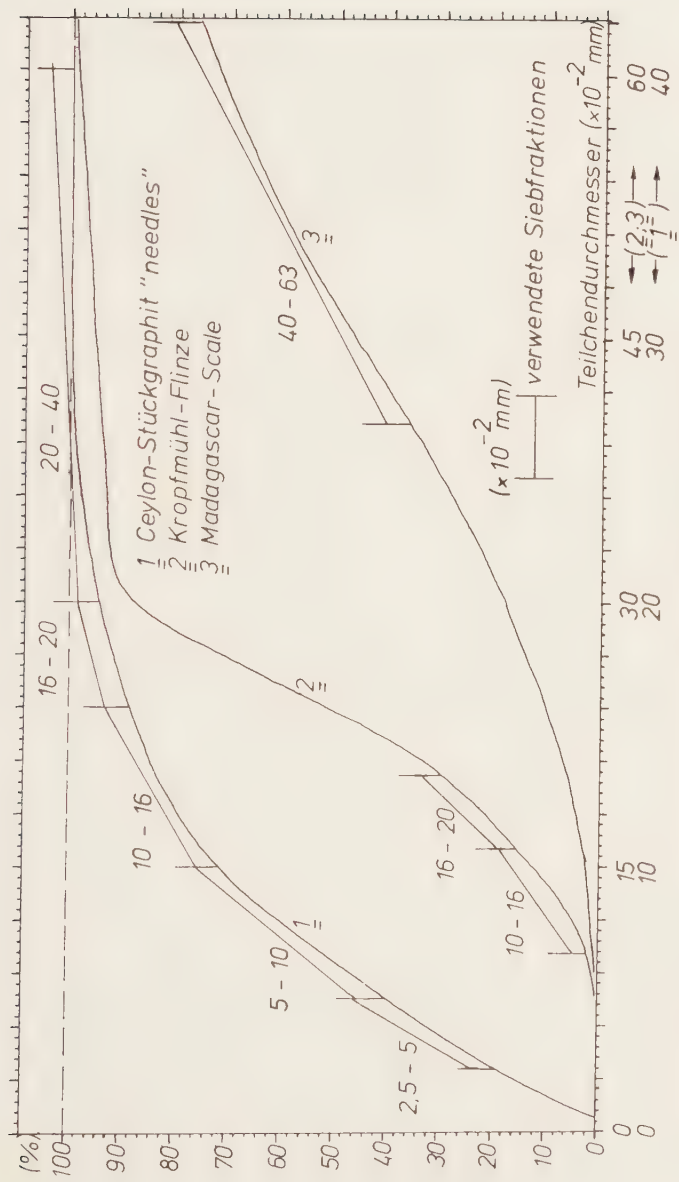


Abbildung 29

Kornverteilungskurven (durch Siebanalyse) der Graphite, von denen bei der Oxidation mit Simons Reagenz Siebfractionen verwendet wurden (Anteil in % für Teilchengrößen zwischen Null und jeweiligem Abzissenwert) (Analyse durch Graphitwerk Kropfmühl)

Bei Betrachtung der Meßergebnisse fällt auf, daß in der Anfangsphase der Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit noch steigt, um erst nach einiger Zeit wieder abzunehmen. Zumindest diese Anfangsphase ist also mit einer einheitlichen Kinetik nicht zu vereinbaren. Deshalb wird diese Anfangsreaktion bis zum Wendepunkt der Druck-Zeit-Kurve für eine kinetische Auswertung nicht in Betracht gezogen (siehe auch Tabelle 23, S. 129).

Die Initialreaktionen vor Erreichung der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit dürften Vorgänge einschließen wie vollständige Benetzung des Graphits mit der Oxidationslösung, Umsetzung zum Graphitbisulfat und Einstellung eines Diffusionsgleichgewichts zwischen dem oxidierenden Agens und dem Graphit bzw. der Graphitverbindung. In einigen Fällen wurden Graphite vorher bei Raumtemperatur mit etwas Alkalischromatlösung zur Einlagerungsverbindung umgesetzt, was an der Blaufärbung zu erkennen war (diese Proben sind als "voroxidiert" gekennzeichnet), doch brachte dies keine wesentliche Änderung der Anlaufzeit mit sich. Die Bildung des Graphitbisulfats scheint nach diesem Ergebnis nicht der Hauptfaktor bei der Verzögerung der Reaktion in der Anfangsphase zu sein.

Alle in den Abbildungen 30 bis 33 logarithmisch aufgetragenen Kurven sind am Anfang nach oben konvex. Folgende mathematische Betrachtung zeigt, daß eine Zerlegung in lineare Komponenten nach Oberlin und Méring für diese Kurvenabschnitte nicht möglich ist:

Zwei solche lineare Teilgleichungen in allgemeiner Form sind:

$$\ln \left(100 \frac{m_1}{m_{(0)}} \right) = a \cdot t + \ln \left(100 \frac{m_{1(0)}}{m_{(0)}} \right) = a \cdot t + c \quad (50) \text{ und}$$

$$\ln \left(100 \frac{m_2}{m_{(0)}} \right) = b \cdot t + \ln \left(100 \frac{m_{2(0)}}{m_{(0)}} \right) = b \cdot t + d \quad (51), \text{ die}$$

konstanten Terme werden der Abkürzung halber durch c und d

ersetzt. Logarithmiert man die Summe der Argumente, wie es der Auswertung nach Oberlin und Méring entspricht, so ergibt sich:

$$\ln \left(100 \frac{m_1 + m_2}{m(o)} \right) = \ln (e^{a \cdot t + c} + e^{b \cdot t + d}) \quad (52).$$

Bildet man die zweite Ableitung, so erhält man:

$$\frac{d^2 \ln \left(100 \frac{m_1 + m_2}{m(o)} \right)}{dt^2} = \frac{(a - b)^2 e^{(a + b)t + (c + d)}}{(e^{a \cdot t + c} + e^{b \cdot t + d})^2} \quad (53).$$

Es ist leicht einzusehen, daß diese Ableitung stets positiv ist, das entspricht aber gerade der Bedingung für eine nach oben konkave Kurve. Eine beliebige Überlagerung von zwei oder mehr linearen logarithmischen Gleichungen im geschilderten Sinne kann demnach nie zu einer nach oben konvexen Kurve führen.

Der Nullpunkt zur kinetischen Auswertung nach dem Modell der Teilreaktionen erster Ordnung wurde deshalb in den Wendepunkt der logarithmischen Kurven gelegt. Dies gelingt durch eine Parallelverschiebung der Achsen; an der Gestalt der Kurve und an den Achsenmaßstäben braucht man nichts zu ändern (siehe Abb. 34, S. 111).

Die in Tabelle 19 mit * bezeichneten Proben ließen sich ohne Rest kinetisch auswerten. Bei den übrigen blieb nach Subtraktion von einer oder mehreren Geraden eine nach oben konvexe Restkurve, die sich, wie oben begründet wurde, nicht mehr in Gerade auflösen ließ. In der Tabelle sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefaßt; die zu den Geschwindigkeitskonstanten gehörigen Graphitkomponenten sind mit den angegebenen Anteilen an der Gesamtmasse zur Zeit des Wendepunktes der log. Kurven beteiligt. Man beachte, daß diese Wendepunkte nicht mit den Wendepunkten der Druck-Zeit-Kurve identisch sind. Der Abbrand der Probensubstanz bis zum Wendepunkt der logarithmi-

Abbildung 30 Zeitabhängigkeit der relativen C-Menge (logarithmisch) bei der Oxidation von Graphiten mit Simons Reagenz bei 80°C

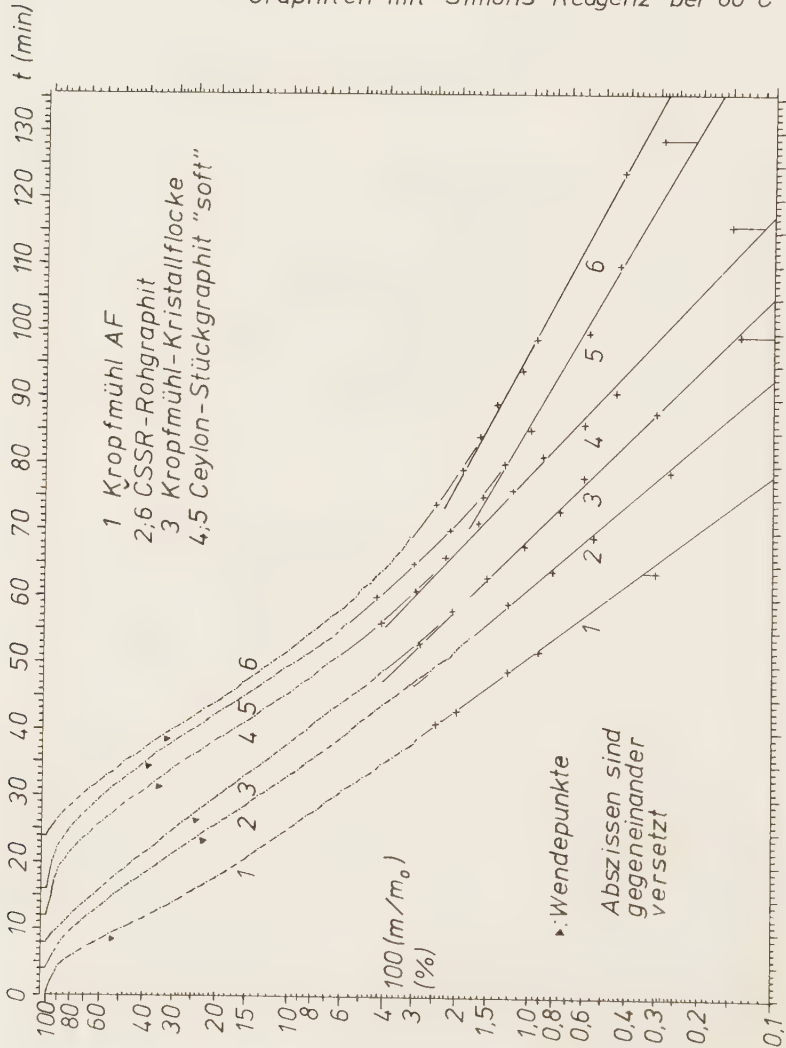


Abbildung 31 Zeitabhängigkeit der relativen C-Menge (logarithmisch) bei der Oxidation von Graphiten mit Simons Reagenz bei 80°C

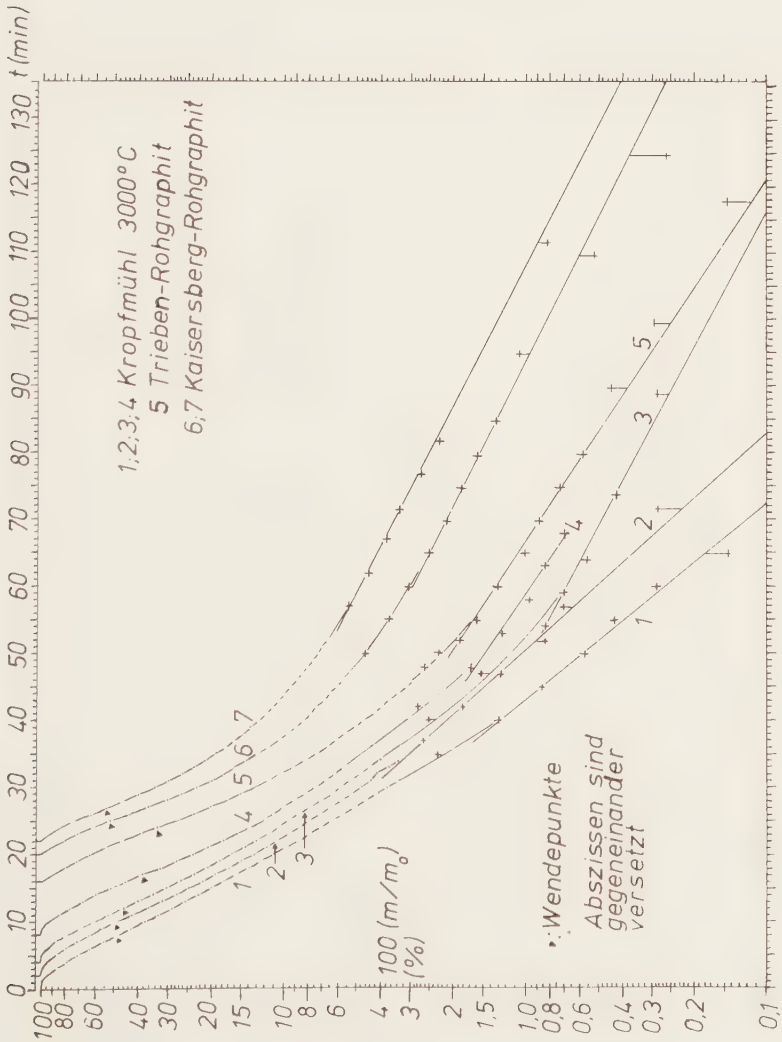


Abbildung 32 Zeitabhängigkeit der relativen C-Menge (logarithmisch) bei der Oxidation von Graphiten mit Simons Reagenz bei 80°C

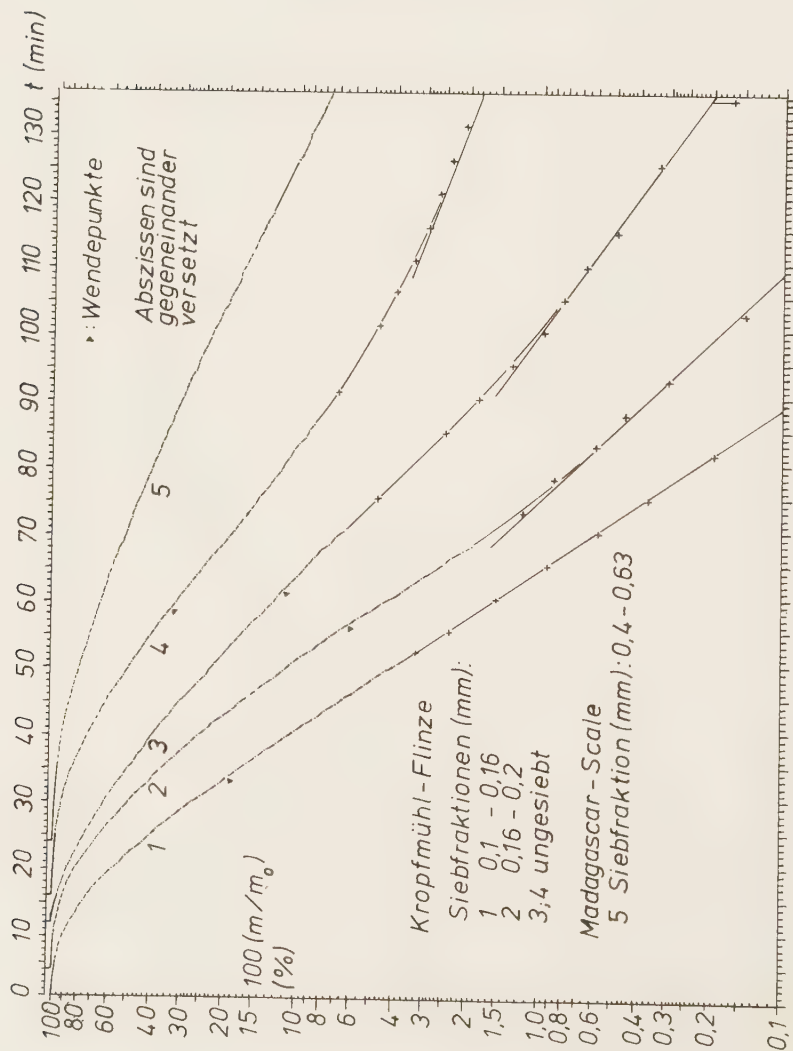


Abbildung 33 Zeitabhängigkeit der relativen C-Menge (logarithmisch) bei der Oxidation von Graphiten mit Simons Reagenz bei 80°C

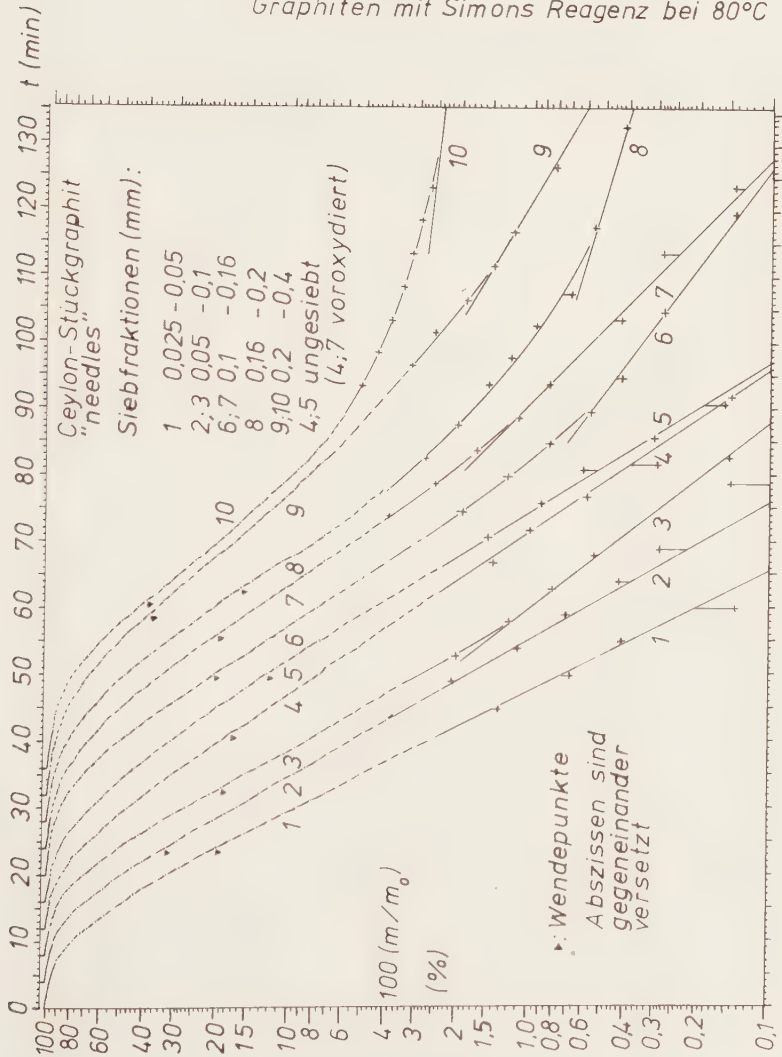


Tabelle 19 Ergebnisse der Auswertung nach Oberlin und Méring (* = Auswertung war ohne Restkurve möglich; vo. = voroxidiert)

Abbrand = $100 \cdot (m_0 - m_w) / m_0 =$ Graphitabbrand bis zum Wendepunkt der log. Kurve

RG = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$A(F_n)$ = Anteil der zugehörigen Graphitkomponente, bezogen auf den Wendepunkt der log. Kurve als Reaktionsbeginn

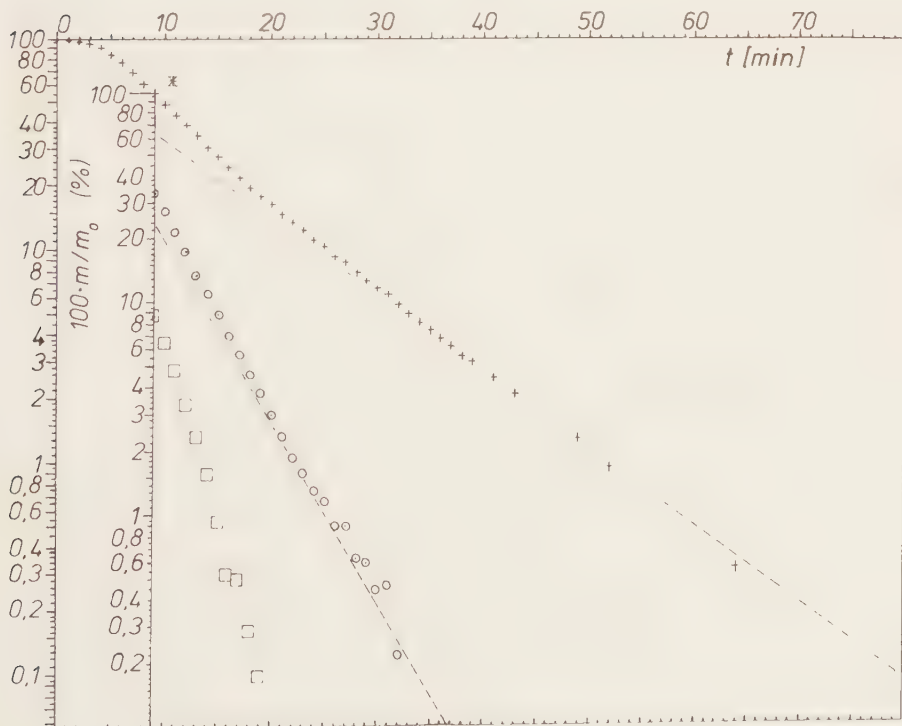
Graphit (in Klammern: Siebfractionen [mm])	Abbrand (%)	RG ($\cdot 10^3$ [min ⁻¹]; (in Klammern: $A(F_n)$ (%))
Kropfmühl 3000°C	51,5 * 50,6 54,3 61,7	79,8 (35); 163 (65) 71,7 (38) 34,4 (8); 119 (71) 43,7 (17); 140 (62)
Kropfmühl AF	44,4	84,7 (66); 198 (25)
Kropfmühl-Flinze (0,10 bis 0,16) (0,16 bis 0,20) (ungesiebt) (ungesiebt)	81,0 * 93,9 88,6 66,7	93,8 (100) 67,1 (59) 45,5 (52) 23,7 (34)
Kr'mühl-Kristallflocke	74,9	64,3 (60)
Madagascar-Scale (0,40 bis 0,63): kein Wendepunkt		
Ceylon-Stückgraphit "needles" (0,025 bis 0,05) (0,05 bis 0,10) (0,05 bis 0,10) (0,10 bis 0,16) (0,10 bis 0,16) vo. (0,16 bis 0,20) (0,20 bis 0,40) (0,20 bis 0,40) (ungesiebt) (ungesiebt) vo.	79,7 * 67,0 * 80,4 78,9 79,5 83,6 60,5 59,5 87,2 * 82,0 *	127 (100) 111 (100) 81,9 (49) 47,4 (18) 63,0 (46) 18,2 (9); 94,4 (73) 37,1 (27) 7,0 (10); 75,2 (59) 102 (100) 93,7 (100)
Ceylon-Stückgraphit "soft"	63,7 60,4	59,5 (45) 36,9 (17)
USSR-Rohgraphit	66,5 * 76,5	34,0 (22) 73,8 (69); 161 (31)
Kaisersberg-Rohgraphit	47,6 * 45,4	31,5 (17); 152 (51); 383 (32) 32,4 (26); 157 (51)
Trieber-Rohgraphit	66,7 *	42,8 (19); 172 (69); 562 (12)

schen Kurve ist in % der ursprünglichen Einwaage angegeben. Der hohe Graphitverbrauch bis zum Wendepunkt (bis zu 94 %) bestätigt, daß die angewandte Methode zur Auswertung der Kinetik nicht geeignet ist. Zur zeichnerischen Auswertung ist noch

zu beachten, daß die Druckablesung jeweils in vollen Zehntel-Torr erfolgt, was bei einem Enddruck von durchschnittlich 70 [Torr] zu einem Fehler von $\pm 0,07 \%$ führt.

Abbildung 34 Beispiel für die graphische Auswertung einer Meßkurve nach Oberlin und Mering (Graphit: Kropfmühl AF)

- +++++ Verlauf von $\ln(100 \text{ m/m}_0)$ in Abhängigkeit von der Zeit t = Meßkurve
- Gerade für den am langsamsten reagierenden Anteil des Graphits (extrapoliert)
- ○ ○ Kurve nach Subtraktion der 100 m/m_0 -Werte der Geraden von der Meßkurve
- - - Gerade für den schneller reagierenden Anteil des Graphits (extrapoliert)
- □ □ Restkurve nach Subtraktion der 100 m/m_0 -Werte der Geraden - - - von Kurve ○ ○ ○
- × = Wendepunkt der logarithmischen Meßkurve



In Tabelle 20 sind einigen Meßergebnissen zum Vergleich Literaturdaten gegenübergestellt:

Tabelle 20 Vergleich der nach Oberlin und Méring ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Komponentenanteile einiger Graphite mit Literaturangaben (Oxidation mit Simons Reagenz)

Graphit (in Klammern: Bearbeiter)	Geschwindigkeitskonstanten ($\cdot 10^3$ [min ⁻¹]); in Klammern: Anteile der zugehörigen Graphitkomponenten (%)
Ceylon-Stückgraphit "needles" (Boehm (91)) (eigene Werte) (" ") (" ")	 35 (100) 111 (100) 102 (100) 94 (100)
Kropfmühl AF (Boehm (91)) (eigene Werte)	 110 (100) 84,7 (66); 198 (25)
ČSSR-Rohgraphit (Boehm (91)) (" ") (" ") (eigene Werte)	 7,6 (5); 78 (95) 11,5 (4); 91,5 (96) 5,4 (3); 70,5 (97) 73 (69); 161 (31)
Kaisersberg-Rohgraphit (Boehm (91)) (" ") (eigene Werte)	 14,4 (15); 175 (85) 12,4 (17); 155 (83) 31,5 (17); 152 (51); 383 (32)
Trieben-Rohgraphit (Boehm (91)) (" ") (" ") (eigene Werte)	 17,7 (12); 133 (88) 20,6 (15); 107 (85) 28,0 (9); 120 (91) 42,8 (19); 172 (69); 562 (12)
Kropfmühl 3000°C (Boehm (91)) (Pflugmacher (40)) (eigene Werte) (" ")	 111 (100) 30 (n.b.); 150 (n.b.) 34,4 (8); 119 (71) 79,8 (35); 163 (65)

3.4.3.2. Diskussion der Ergebnisse der Auswertung nach Oberlin und Méring

Die untersuchten Graphite haben am Wendepunkt der $\ln(m/m_0)$ -t-Kurve (soweit vorhanden, vgl. Madagascar-Scale) schon zu 44 % bis 94 % abreagiert (siehe Tabelle 19); die Deutung der Reaktionskinetik als Überlagerung von Teilkinetiken erster Ordnung bezieht sich also nur auf den verbleibenden, oft recht kleinen Rest. Das ist genauso unbefriedigend wie der Umstand, daß auch diese Reaktionsendphasen nicht immer vollständig in der beschriebenen Weise aufgelöst werden konnten.

Die Extremwerte für die festgestellten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten entsprechen etwa den in der Literatur angegebenen Grenzen (eigene Werte: $7 \cdot 10^{-3} \text{ [min}^{-1}]$ bzw. $562 \cdot 10^{-3} \text{ [min}^{-1}]$; Rappeneau u. a. (86, 87): $7 \cdot 10^{-3} \text{ [min}^{-1}]$ bzw. $400 \cdot 10^{-3} \text{ [min}^{-1}]$).

Aus den Experimenten geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichbleibendem Probenmaterial von dessen Teilchengröße (Siebfraktionen!) in dem Sinne abhängt, daß kleinere Teilchen schneller reagieren. Die Theorie von Oberlin und Méring ordnet die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten graphitischen Komponenten mit verschiedenem kristallinen Charakter zu, wobei die Teilchengröße nur insofern eine Rolle spielt, als etwa beim feinen Mahlen eines Flockengraphits durch die einwirkenden Scherkräfte eine Umordnung der Kristallstruktur zu einer erhöhten Fehlstellenbildung hin verursacht wird.

Bei den durch Sieben voneinander getrennten Teilchenfraktionen verschiedener Größe ein und desselben Graphits ist aber eine mit der Dimensionsänderung einhergehende wesentliche Änderung des kristallinen Charakters nicht zu erwarten. Dazu sind die Unterschiede zwischen den verwendeten Siebgrößen zu gering (vgl. Abb. 29, S. 103). Die Teilchen sind den gleichen

Bedingungen unterworfen gewesen und dürften sich, was die Ausbildung ihrer Kristallstruktur angeht, kaum voneinander unterscheiden.

Bei der Annahme, daß es sich um Reaktionskinetiken erster Ordnung handle, wurde außer acht gelassen, daß Festkörperreaktionen nur an Oberflächen erfolgen können. Im Falle einer Reaktion erster Ordnung müßten jedoch alle C-Atome zugänglich sein. Wie oben schon erwähnt, wäre hier zwar denkbar, daß dies über die Bildung einer Einlagerungsverbindung erreicht werden könnte, doch wirft die Diffusion des Oxidationsmittels zwischen die Schichten Probleme auf.

Die französischen Autoren (88) begründen die Annahme eines für eine Festkörperreaktion ungewöhnlichen Zeitgesetzes erster Ordnung mit folgender Beobachtung: Sie stellten bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung der Oxidation von sehr feinteilig gemahlenem Graphit mit Simons Reagenz fest, daß der Durchmesser der Teilchen kaum abnimmt (die Proben wurden oxidiert, bis maximal 20 % Abbrand erreicht war). Es wurden vielmehr nach Angabe der Autoren jeweils ganze Schichten wegoxidiert ("alles oder nichts"). Zu dem Ergebnis sei bemerkt, daß die elektronenmikroskopische Präparationstechnik von Teilchen der genannten Größe Fehlerquellen in sich birgt.

Thomas (92) und Hennig (93) stellten bei Untersuchungen von Graphiteinkristallen fest, daß der Angriff von molekularem Sauerstoff nur vom Rand der C-Schichten und von Leerstellen und Versetzungen ausgeht.

Überträgt man diese Beobachtung auf die Reaktion mit Simons Reagenz, so könnte ein Modell, das die Teilchengröße berücksichtigt (dies scheint nach den Ergebnissen dieser Arbeit notwendig zu sein), von folgender Annahme ausgehen:

Der Graphit (bzw. das Graphitsalz) wird nur an der Oberfläche vom Oxidationsmittel angegriffen, d.h. von den Rändern der Schichten her, also in Richtung der c-Achse. Am Schichtrand ist ja die ideale Sechseckanordnung der C-Atome unterbrochen, die entstehenden "freien Valenzen" sind zwar irgendwie abgesättigt (Ausbildung von C-O-Bindungen und dgl.), doch dürften diese randständigen C-Atome gegenüber dem Angriff des Oxidationsmittels leichter zugänglich sein als solche im Inneren der Schichten oder andere in den Basisflächen befindliche C-Atome.

Leicht zugänglich wären demnach auch C-Atome, die von außen zugänglich sind und am Rand von Schraubenversetzungen oder Löcher liegen.

Ein kinetisches Modell, das unter den obigen Annahmen die Teilchengröße berücksichtigt, wird in Abschnitt 3.4.3.3. entwickelt.

3.4.3.3. Ableitung eines kinetischen Modells für die Oxidation von Graphit mit Simons Reagenz

Als anschauliches Beispiel für die Herleitung der Beziehungen soll ein Graphitteilchen in Form eines geraden Kreiszylinders dienen, dessen Symmetrieachse in Richtung der c-Achse liegt (Abb. 35). Vorausgesetzt wird nach den Überlegungen im vorigen Abschnitt, daß der oxidative Angriff sich auf die am äußeren Rande der Graphitschichten befindlichen C-Atome beschränkt; die Anzahl der für die Reaktion zur Verfügung stehenden C-Atome ist dann der Mantelfläche des Zylinders proportional.

Bezeichnungen:

h = Höhe des Zylinders

r = Radius (r_0 zu Beginn der Reaktion)

m = Masse des Teilchens (m_0 zu Beginn der Reaktion)

t = Zeit

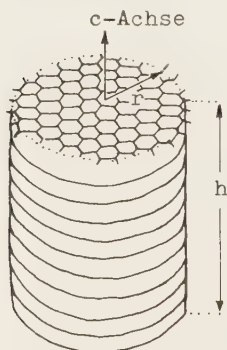
τ = Zeit, zu der die Reaktion gerade beendet ist

ϱ = Dichte

$$V = \text{Volumen} = m/\varrho = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (54)$$

$$F = \text{Mantelfläche} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h \quad (55)$$

Abbildung 35



Aus Gl. (54) ergibt sich, daß

$$\frac{m}{r \cdot \varrho} = \pi \cdot r \cdot h \quad (56a), \quad r = \frac{\sqrt{m}}{\varrho \cdot \pi \cdot h} \quad (56b) \text{ und}$$

$$r = \frac{\sqrt{m_0}}{\varrho \cdot \pi \cdot h} \quad (56c).$$

Aus Gl. (56b) und (56c) folgt:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{\sqrt{m_0}}{\sqrt{m}} \quad (57).$$

Gl. (57) mit m/ϱ erweitert führt unter Berücksichtigung von Gl. (56a) zu:

$$\frac{m}{r \cdot \varrho} = \frac{m}{r_0 \cdot \varrho} \cdot \frac{\sqrt{m_0}}{\sqrt{m}} = \frac{\sqrt{m} \cdot \sqrt{m_0}}{r_0 \cdot \varrho} = \pi \cdot r \cdot h \quad (58).$$

Unter den angegebenen Bedingungen ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit bei Beachtung von Gl. (55) und (58):

$$\frac{dm}{dt} = k \cdot F = k \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h = 2 \cdot k \cdot \frac{\sqrt{m} \cdot \sqrt{m_0}}{r_0 \cdot \varrho} \quad (59).$$

k ist die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante. Aus Gl. (59) resultiert das Integral:

$$- \int \frac{dm}{\sqrt{m}} = 2 \cdot k \cdot \frac{\sqrt{m_0}}{r_0 \cdot \varrho} \int dt \quad (60).$$

Die Integration zwischen den Grenzen m_0 und m bzw. Null und t ergibt:

$$- 2 \cdot [\sqrt{m}]_{m_0}^m = \frac{2 \cdot k}{r_0 \cdot g} \cdot \sqrt{m_0} \cdot [t]_0^t = 2 \cdot \sqrt{m_0} - 2 \cdot \sqrt{m} = \frac{2 \cdot k}{r_0 \cdot g} \cdot \sqrt{m_0} \cdot t \quad (61).$$

Nach Kürzung durch $2\sqrt{m_0}$ erhält man:

$$1 - \sqrt{\frac{m}{m_0}} = \frac{k}{r_0 \cdot g} \cdot t \quad (62a).$$

Für den Zeitpunkt τ , an dem die Reaktion gerade beendet ist, gilt $m = 0$. Einsetzen dieser Werte in Gl. (62a) ergibt:

$$\tau = \frac{r_0 \cdot g}{k} \quad (62b).$$

Die Einführung von τ in Gl. (62a) führt schließlich zu folgender Gleichung für die Abhängigkeit der Masse des Graphitteilchens von der Zeit bei einer Oxidation nach dem diskutierten Modell:

$$1 - \sqrt{\frac{m}{m_0}} = \frac{t}{\tau} \quad (63).$$

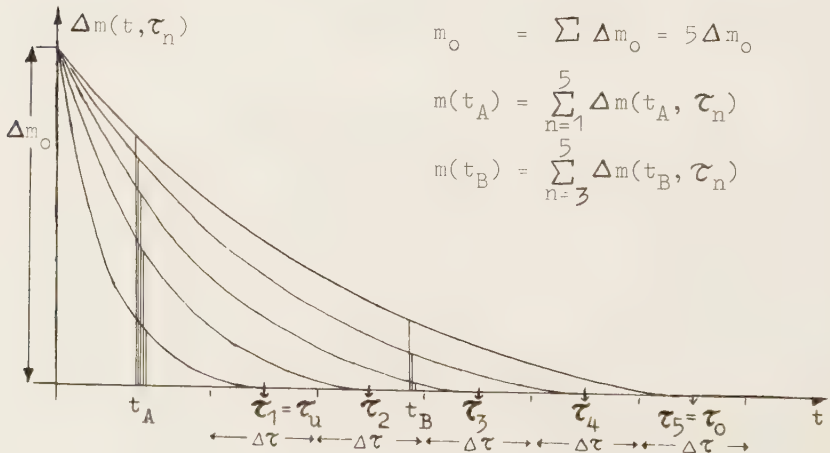
Diese Gleichung ist definiert für $0 \leq t \leq \tau$; die Reaktionsdauer ist (Gl. 62b) proportional zum Anfangsradius der Teilchen und unabhängig von der Packungsdicke der Schichten, d.h. von der Höhe der Teilchen.

Gl. (63) gilt demnach auch für ein Gemisch von Teilchen mit verschiedener Schichtdicke, wenn nur alle Teilchen vor Reaktionsbeginn den gleichen Radius haben. Meistens wird aber ein Gemisch von Teilchen mit verschiedenem Radius vorliegen, wobei man auch Teilchen mit unregelmäßiger Schichtbegrenzung einen effektiven Radius zuordnen kann. Im folgenden soll eine sehr vereinfachte Modellvorstellung für die Reaktionskinetik eines Gemisches von Graphitteilchen entwickelt werden:

Den größten Teilchen des Gemisches soll eine obere Reaktionsdauer τ_0 , den kleinsten eine untere Reaktionsdauer τ_u zugeordnet werden. Um zu einer analytisch auswertbaren Beziehung zu

kommen, sei folgender Ansatz erlaubt, der wenigstens für den Fall, daß die Extremalradien sich nicht zu sehr voneinander unterscheiden, vernünftig erscheint: Die Teilchen innerhalb eines Intervalls $d\tau$ für die Reaktionsdauer sollen einen dieser Intervallbreite proportionalen Beitrag zur Gesamtmasse m_0 am Anfang der Reaktion liefern (dieser Ansatz ist für die untersuchten Siebfraktionen begründet, wenn man den Zusammenhang zwischen r_0 und τ in Rechnung stellt (Gl. (62b)); siehe Abb. 29, S. 103). Teilt man also den in Frage kommenden τ -Bereich in Streifen gleicher Breite $d\tau$, so sollen die zu einem dieser Streifen gehörenden Teilchen jeweils den gleichen Beitrag dm_0 zu m_0 erbringen. Abb. 36 verdeutlicht diese Überlegungen:

Abbildung 36 Darstellung der Massenbeiträge Δm eines Gemisches aus 5 Komponenten mit verschiedenen Werten für τ und gleichem Beitrag Δm_0 zum Anfangsgemisch m_0 in Abhängigkeit von der Zeit t (t_A ist ein Zeitpunkt vor, t_B ein Zeitpunkt nach Beendigung der Reaktion der kleinsten Teilchen (Reaktionsdauer τ_u); den größten Teilchen wird die Reaktionsdauer τ_0 zugeordnet)



Die Abbildung bezieht sich auf ein Gemisch aus 5 Komponenten, die jeweils mit der gleichen Masse Δm_o an der Einwaage m_o beteiligt sind. Zu jeder Komponenten gehört ein anderer τ -Wert, diese Werte sind Intervallen zugeordnet, die alle die gleiche Breite $\Delta\tau$ haben. Für jede Komponente ist die Abhängigkeit ihrer Masse Δm von der Zeit einzeln dargestellt. Die Gesamtmasse m des Gemisches in einem gegebenen Zeitpunkt entspricht der Summe der Anteile der einzelnen Komponenten in diesem Punkt.

Aus obiger Abbildung läßt sich, überträgt man die Verhältnisse auf n Komponenten, folgende Beziehung ableiten:

$$n = \frac{m_o}{\Delta m_o} = \frac{\tau_o - \tau_u}{\Delta\tau} \quad (64),$$

wenn man vernachlässigt, daß der erste und der letzte $\Delta\tau$ -Bereich (siehe Abb. 36) etwas über τ_u bzw. τ_o hinausreichen. Doch fällt dieses "Problem" beim Grenzübergang sowieso weg: Läßt man $\Delta\tau$ gegen Null gehen, so ergibt sich

$$\lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{m_o}{\Delta m_o} = \frac{m_o}{dm_o} = \frac{\tau_o - \tau_u}{d\tau} \quad (65).$$

Umformen und Quadrieren von Gl. (63) ergibt:

$$\frac{m}{m_o} = 1 - 2 \frac{\tau}{\tau_o} + \frac{\tau^2}{\tau_o^2} \quad \text{und} \quad \frac{dm}{dm_o} = 1 - 2 \frac{\tau}{\tau_o} + \frac{\tau^2}{\tau_o^2} \quad (66)$$

nach Übergang in den infinitesimalen Bereich. Substituiert man dm_o in Gl. (66) durch Anwendung von Gl. (65), so erhält man:

$$\frac{(\tau_o - \tau_u)}{m_o} \frac{dm}{d\tau} = 1 - 2 \frac{\tau}{\tau_o} + \frac{\tau^2}{\tau_o^2} \quad (67)$$

und hieraus das Integral:

$$\int dm = \frac{m_o}{\tau_o - \tau_u} \int (1 - 2 \cdot \frac{t}{\tau} + \frac{t^2}{\tau^2}) d\tau \quad (68).$$

Die Integration führt zu

$$m = \frac{m_o}{\tau_o - \tau_u} \left[\tau - 2t \cdot \ln \tau - \frac{t^2}{\tau} \right] \tau_o \quad \text{bzw. } t \quad (69).$$

Die untere Integrationsgrenze ist t für $t \geq \tau_u$, da für die $\tau \leq t$ gilt, daß $dm(t, \tau) = 0$, wobei die entsprechende Funktion für t nicht mehr definiert ist (siehe Abb. 36). Beim Einsetzen der Grenzen erhält man also:

1) Für $t \leq \tau_u$ (Grenzen τ_o und τ_u):

$$m = \frac{m_o}{\tau_o - \tau_u} \cdot \left[(\tau_o - 2t \cdot \ln \tau_o - \frac{t^2}{\tau_o}) - (\tau_u - 2t \cdot \ln \tau_u - \frac{t^2}{\tau_u}) \right]$$

$$\text{bzw. } - m = \frac{m_o}{\tau_o - \tau_u} \cdot \left[-(\tau_o - \tau_u) + 2t \cdot \ln \frac{\tau_o}{\tau_u} + t^2 \cdot (\frac{1}{\tau_o} - \frac{1}{\tau_u}) \right] \quad (70).$$

Nach Umformung resultiert:

$$\frac{m_o - m}{m_o} = \frac{2t}{\tau_o - \tau_u} \cdot \ln \frac{\tau_o}{\tau_u} - \frac{t^2}{\tau_o \cdot \tau_u} \quad (71).$$

2) Für $t \geq \tau_u$ ergibt sich (Grenzen τ_o und t):

$$m = \frac{m_o}{\tau_o - \tau_u} \cdot \left[(\tau_o - 2t \ln \tau_o - \frac{t^2}{\tau_o}) - (t - 2t \cdot \ln t - \frac{t^2}{t}) \right] \quad (72).$$

Umformen und Kürzen durch $-m_o$ ergibt:

$$- \frac{m}{m_o} = \frac{1}{\tau_o - \tau_u} \left(2t \ln \frac{\tau_o}{t} + \frac{t^2}{\tau_o} - \tau_o \right) \quad (73).$$

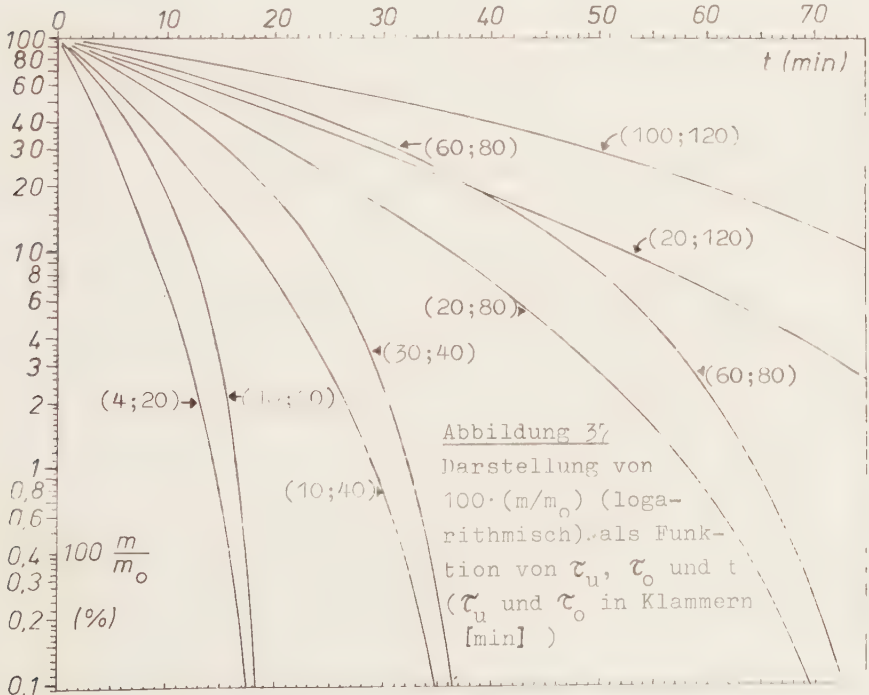
Addiert man zu Gl. (73) auf beiden Seiten 1, so erhält man schließlich:

$$1 - \frac{m}{m_0} = \frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{1}{\tau_0 - \tau_u} \left(2t \cdot \ln \frac{\tau_0}{t} + \frac{t^2}{\tau_0} - \tau_0 + \tau_0 - \tau_u \right), \text{ d.h.}$$

$$\frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{1}{\tau_0 - \tau_u} \left(2t \cdot \ln \frac{\tau_0}{t} + \frac{t^2}{\tau_0} - \tau_u \right) \quad (74).$$

3.4.3.4. Auswertung der Versuchsergebnisse nach dem kinetischen Modell

Um zu untersuchen, ob das oben abgeleitete kinetische Modell auf die Meßergebnisse anwendbar sei, wurden für jede untersuchte Probe, gleichmäßig über die Reaktionsdauer verteilt, einzelne Zeitpunkte herausgegriffen. Die Quadrate Δ^2 der Differenzen Δ zwischen den diesen Zeitpunkten t_n entsprechenden Meßwerten $(m_0 - m)/m_0$ (gemessen) und den nach Gl. (71)



bzw. Gl. (74) dafür berechneten Werten $(m_0 - m)/m_0$ (theor.) wurden addiert ($\Sigma \Delta^2$). Durch Probieren, d.h. Variieren der Werte für τ_0 und τ_u , die der Berechnung von $(m_0 - m)/m_0$ (theor.) zugrundeliegen, wurde das Minimum von $\Sigma \Delta^2$ ermittelt (Methode der kleinsten Fehlerquadrate).

In Abb. 37 sind Kurven der 100 (m/m_0) - Werte (theor.) für verschiedene τ_0 und τ_u in Abhängigkeit von der Zeit logarithmisch dargestellt. Man sieht, daß diese Kurven z.T. über längere Zeit fast linear verlaufen.

In den Tabellen 21 und 22 werden die benützten Rechenprogramme (für den programmierbaren Taschenrechner Typ HP-25, Firma Hewlett-Packard) beschrieben. Zur Ermittlung der den Meßwerten am besten angepaßten Werte gibt man die auszuprobierenden τ_0 und τ_u nach Eingabe des Programms (Tabelle 21) in die entsprechenden Speicher. Speicher 5, der für die Summe der Fehlerquadrate vorgesehen ist, wird mit Null belegt. Nun bringt man zur Ermittlung jedes Δ^2 -Teilwertes das Meßergebnis $(m_0 - m)/m_0$ (gemessen) in Speicher 0, die zugehörige Zeit t in die Anzeige und startet das Programm. Dann folgen der nächste Meßwert (in Speicher 0 geben) und der zugehörige Wert für t (in die Anzeige geben); anschließend wird wieder das Programm gestartet usw.

Nach Beendigung der Teilschritte erscheint die Summe $\Sigma \Delta^2$ der Fehlerquadrate die sich bis zu dem jeweiligen Schritt angesammelt hat, in der Anzeige. Nach dem Durchgang über die ausgewählten t -Werte wird die Endsumme $\Sigma \Delta^2$ notiert und das Verfahren mit anderen Werten für τ_0 und τ_u wiederholt. Man gelangt so über den Vergleich der Fehlersummen durch "Versuch und Irrtum" zu den besten Werten für τ_0 und τ_u .

Sind τ_0 und τ_u gegeben, so kann man $(m_0 - m)/m_0$ (theor.) in Abhängigkeit von der Zeit nach Tabelle 22 berechnen:

PS	Code	Anw.	Anzeige	PS	Code	Anw.	Anzeige
00				37	2401	RCL 1	τ_u
01	2303	STO 3	t	38	2402	RCL 2	τ_o
02	1502	x ²	t ²	39	41	-	$\tau_u - \tau_o$
03	2402	RCL 2	τ_o	40	71	+	(Anzeige von PS 36) + (Anzeige von PS 39) = $\frac{2t \cdot \ln(\tau/\tau_o) + (t^2/\tau) - (t^2/\tau_o)}{\tau_u - \tau_o} - 1$
04	71	+	t ² /τ _o	41	01	1	1
05	32	CHS	- t ² /τ _o	42	51	+	(m ₀ - m)/m ₀ (theor.) = = 1 + (Anzeige von PS 40)
06	2402	RCL 2	τ _o	43	2400	RCL 0	(m ₀ - m)/m ₀ (gemessen)
07	51	+	τ _o - (t ² /τ _o)	44	41	-	(m ₀ - m)/m ₀ (theor.) - (m ₀ - m)/m ₀ (gemessen) = Δ(τ _o , τ _u , t)
08	2402	RCL 2	τ _o	45	1502	x ²	Δ ² (τ _o , τ _u , t)
09	1407	ln	ln τ _o				
10	02	2	2				
11	61	.	2 · ln τ _o				
12	2402	RCL 3	t				
13	41	.	2t · ln τ _o				
14	41	-	τ _o - (2t · ln τ _o) - (t ² /τ _o)				
15	2306	STO 5	siehe PS 14	46	235105	STO 5	+ Σ Δ ² (τ _o , τ _u , t _n < t) = = Σ Δ ² (τ _o , τ _u , t _n ≤ t)
16	2403	RCL 3	t				
17	2401	RCL 1	τ _u	47	2405	RCL 5	(siehe PS 46)
18	1441	x < y	τ _u	48	1300	GTO 00	(siehe PS 46)
19	2403	RCL 3	t (PS wird übersprungen, wenn t ≤ τ _u)				
20	2304	STO 4	τ				
21	1407	ln	ln τ				
22	02	2	2				
23	61	.	2 · ln τ				
24	2403	RCL 3	t				
25	51	.	2t · ln τ				
26	32	CHS	- 2t · ln τ				
27	2404	RCL 4	τ				
28	51	+	τ - 2t · ln τ				
29	2403	RCL 3	t				
30	1502	x ²	t ²				
31	2404	RCL 4	τ				
32	71	+	t ² /τ				
33	41	-	τ - (2t · ln τ) - (t ² /τ)				
34	32	CHS	(2t · ln τ) + (t ² /τ) - τ				
35	2405	RCL 5	τ _o - (t ² /τ _o) - (2t · ln τ _o)				
36	51	+	2t · ln(τ/τ _o) + τ _o - τ + (t ² /τ) - (t ² /τ _o)				

Speicherbelegung:

R₀: (m₀ - m)/m₀ (gemessen) = g(t);

R₁: τ_u; R₂: τ_o; R₃: t; R₄: belegt (τ);

R₅: Σ Δ²(τ_o, τ_u, t_n); PS = Programm-
schritt, Anw. = Anweisung

Für t > τ_u gilt: τ = t; für t ≤ τ_u: τ = τ_u
(m₀ - m)/m₀ (theor.) = f(τ_o, τ_u, t_n)

Tabelle 21 Programm zur Ermittlung
von τ_o und τ_u für die den Meßwerten
am besten angepaßte kinetische Gleichung

Tabelle 22 Programm zur Berechnung von $(m_0 - m)/m_0$ (theor.)
in Abhängigkeit von der Zeit bei gegebenem τ_0 und τ_u

PS 00 bis PS 42 wie in Tabelle 20;

PS 43: Code: 1300; Anw. : GTO 00; Anzeige: $(m_0 - m)/m_0$ (theor.)

PS 44 bis PS 49: nicht belegt;

Speicherbelegung:

R_0 : nicht belegt;

R_1 : τ_u ; R_2 : τ_0 ; R_3 : t; R_4 : 1;

R_5 bis R_7 : nicht belegt (R_6 und R_7 sind auch in Tabelle 21
nicht belegt)

Nach Eingabe von τ_0 und τ_u in die vorgesehenen Speicher bringt man t in die Anzeige und startet das Programm; der gewünschte Wert erscheint dann in der Anzeige. Dann folgt die Eingabe des nächsten t-Wertes in die Anzeige; das Programm wird wieder gestartet und das Ergebnis abgelesen usw.

Für jede Probe sind die gemessene und die berechnete $(m_0 - m)$ -t-Kurve gemeinsam in den Abb. 38 bis 40 graphisch dargestellt. Als Ausgangspunkt für die Darstellung der Meßwerte im Sinne einer einheitlichen Kinetik wurde immer der Punkt gewählt, von dem ab die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr zunahm, i.h. der Wendepunkt der ursprünglichen Druck-Zeit-Kurve. Der zu diesem Zeitpunkt abgelesene Druck im System wurde dementsprechend von allen folgenden Druckwerten subtrahiert, um die benötigten Daten zu erhalten. Der Abbrand bis zu diesen Wendepunkten der Druck-Zeit-Kurve (siehe Tabelle 23, S.129) ist viel geringer als bis zu den Wendepunkten der logarithmisch aufgetragenen Kurven (vgl. Tabelle 19, S. 110).

3.4.3.5. Diskussion der Ergebnisse

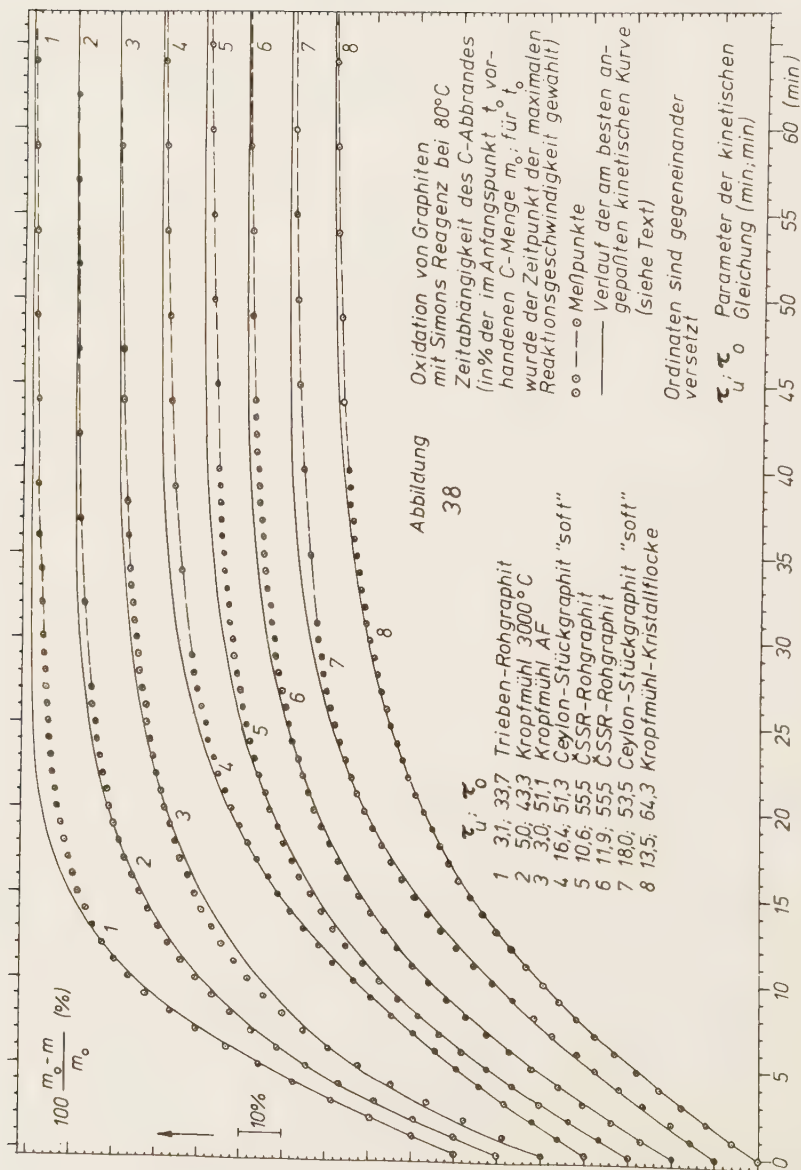
Die Ergebnisse der Auswertung nach dem in Abschnitt 3.4.3.3. entwickelten kinetischen Modell sind in den Abb. 38 bis 40 und in Tabelle 23 dargestellt.

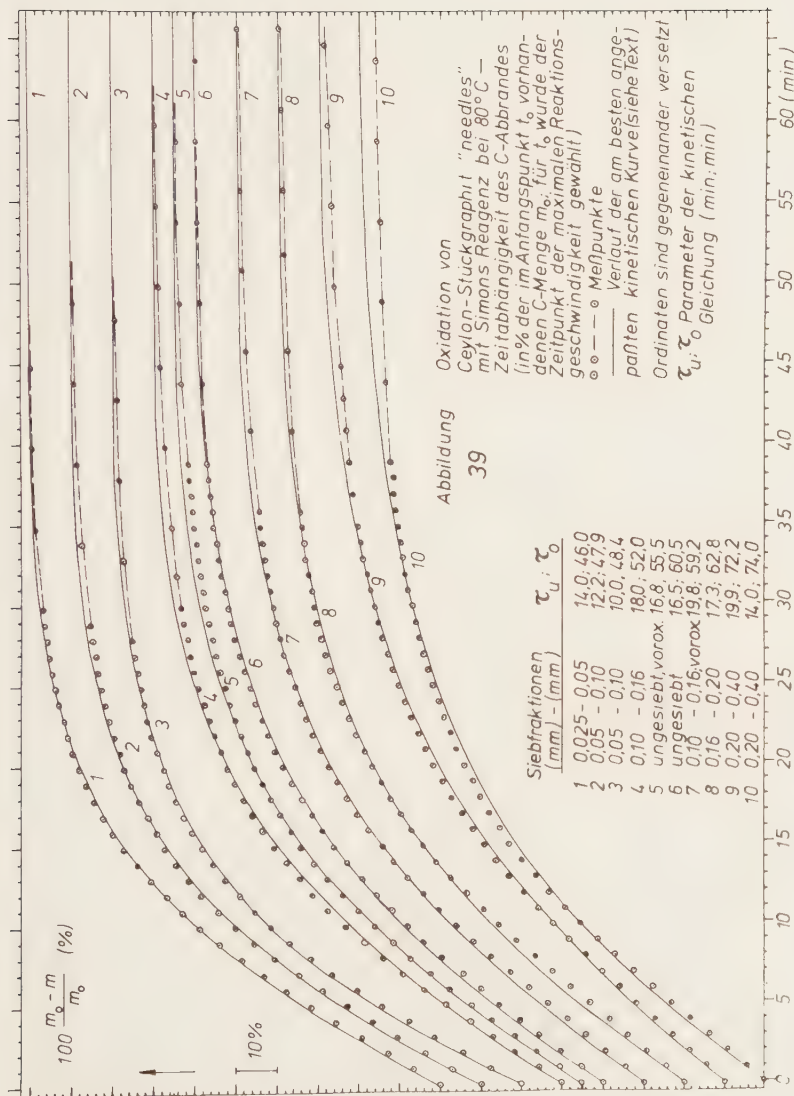
Man sieht, daß die Anpassung der theoretischen an die Meßkurve bei den meisten Proben nur bis zu $(m_0 - m)/m_0$ -Werten von ca. 80 % einigermaßen befriedigend ist. Bei einigen Proben der Graphite Ceylon-Stückgraphit "needles" und Kropfmühl-Flinze sowie bei Kropfmühl-Kristallflocke war eine recht gute Anpassung bis zum Reaktionsende möglich. Die berechnete Kinetik läßt sich also z.T. durchaus anwenden.

Man muß berücksichtigen, daß die in der Ableitung angenommene gleichmäßige Verteilung der Massenanteile über die Radiengrößen eine um der Ermöglichung dieser Ableitung willen notwendige, jedoch grobe Vereinfachung war.

Was die untersuchten Siebfraktionen betrifft, so sollten die für eine Probe ermittelten Werte für τ_0 und τ_u sich zueinander wie die Maschengrößen der zur Abtrennung der Fraktion verwendeten Siebe verhalten (vgl. Gl. (62b)). Doch einmal entsprechen diese Maschengrößen nicht genau den effektiven Radien für die Teilchen an der oberen bzw. unteren Grenze der Teilchengröße, da die Teilchen unregelmäßig geformt sind, während die Ableitung von einem zylindrischen Teilchenmodell ausging. Auch die Schichthöhe hat einen Einfluß auf die Zusammensetzung der Siebfraktionen, während sie in die Ableitung nicht eingeht.

Zum anderen ist es möglich, daß Teilchen, die eigentlich das kleinere Sieb passieren und sich so aus der Fraktion entfernen müßten, noch an den größeren Teilchen haften bleiben oder aus anderen Gründen nicht durch das Sieb fallen. Aus diesen Gründen wurden von sehr feinteiligen Proben auch keine Siebfraktionen verwendet. Es erscheint jedenfalls nicht allzu abwegig, das geschilderte Modell zur Diskussion zu stellen.





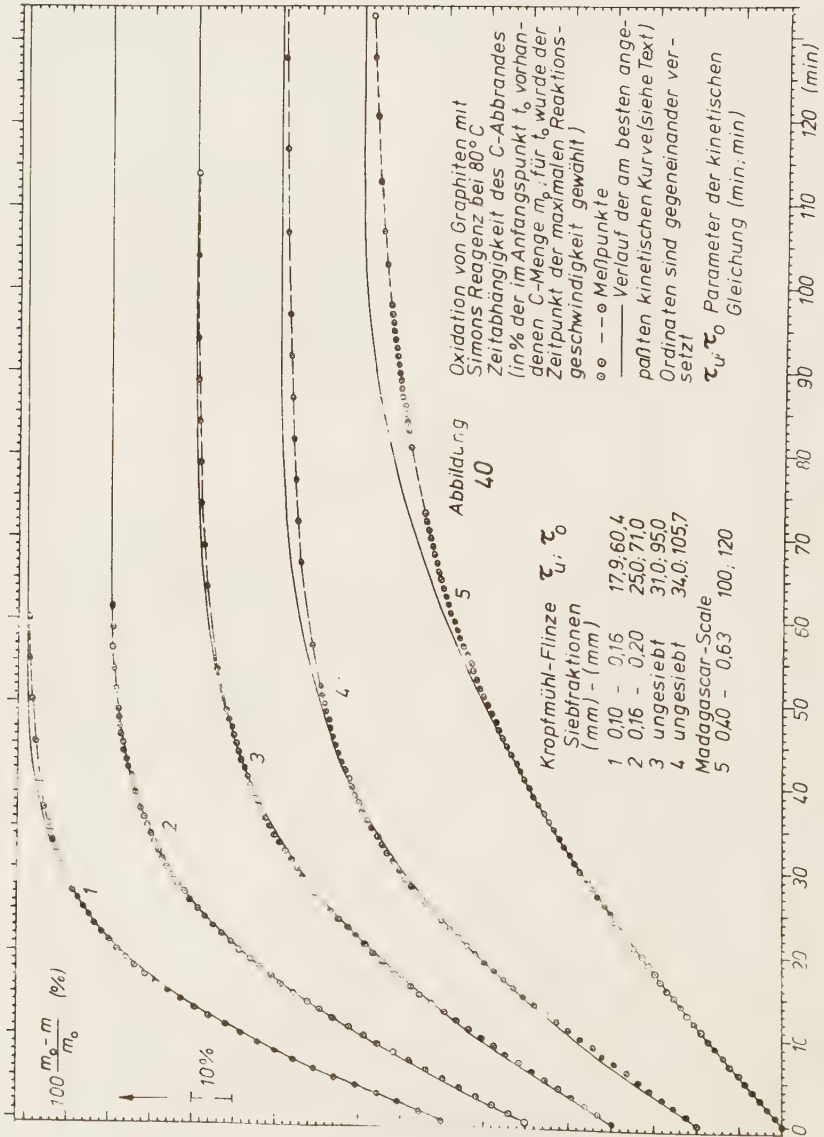


Tabelle 23 Ergebnisse der Auswertung nach dem in Abschnitt 3.4.3.3. abgeleiteten kinetischen Modell

Abbrand = $100 \cdot (m_o - m_{w(p/t)}) / (1/m_o)$ = Graphitabbrand bis zum Wendepunkt der Druck-Zeit-Kurve

Graphit (in Klammern: Siebfractionen [mm])	Abbrand (%)	Parameter der am besten angenäherten kinetischen Gleichung	
		τ_u [min]	τ_o [min]
Kropfmühl 3000 ⁰⁰	12,4	5,0	43,3
	4,8	8,5	41,0
	12,7	7,4	37,5
	6,6	5,3	41,0
Kropfmühl AF	14,8	3,0	51,1
Kropfmühl-Flinze (0,10 bis 0,16) (0,16 bis 0,20) (ungesiebt) (ungesiebt)	28,4	17,9	60,4
	19,6	25,0	71,0
	17,9	31,0	95,0
	15,6	34,0	105,7
Kr'mühl-Kristallflocke	5,0	13,5	64,3
Madagascar-Scale (0,40 bis 0,63)	14,1	100,0	120,0
Ceylon-Stückgraphit "needles" (0,025 bis 0,05) (0,05 bis 0,10) (0,05 bis 0,10) (0,10 bis 0,16) (0,10 bis 0,16) vo. (0,16 bis 0,20) (0,20 bis 0,40) (0,20 bis 0,40) (ungesiebt) (ungesiebt) vo.			
	21,9	14,0	40,0
	21,9	12,2	47,9
	23,5	10,0	48,4
	21,9	18,0	50,0
	21,7	19,2	59,2
	22,0	17,3	62,8
	21,1	19,9	70,0
	19,4	14,0	74,0
	21,0	16,5	80,0
	23,0	10,8	55,5
Ceylon-Stückgraphit "soft"	11,3	10,4	51,4
	18,8	18,0	53,5
ČSSR-Rohgraphit	21,5	10,6	55,5
	22,0	11,9	55,2
Kaisersberg-Rohgraphit	18,1	0,0	40,0
	25,3	0,0	40,0
Trieben-Rohgraphit	0,0	3,1	33,7

vo. = voroxidiert

3.5. Konduktometrische Untersuchung der CO_2 -Entwick-
lungsrate bei der Oxidation von Graphiten mit
Chromschwefelsäure

3.5.1. Literaturübersicht

W. Rüdorff und U. Hofmann (59) stellten bei der Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure fest, daß von dem Oxidationsmittel mehr verbraucht wird, als man theoretisch zur Bildung der ersten Stufe des Bisulfats (mit einem Oxidationsgrad von C_{24}^+ ...) benötigt. Dieser Überschuß hängt dabei sowohl von der verwendeten Graphitsorte als auch von der Konzentration der Chromschwefelsäure ab.

Zur Bildung der ersten Stufe der Einlagerungsverbindung wird auf 24 Grammatome Kohlenstoff ein Oxidationsäquivalent verbraucht, das entspricht 3,47 [mval/g] C. Rüdorff und Hofmann stellten einen Verbrauch von 3,49 [mval/g] bis 4,10 [mval/g] C fest; bei höherer Chromatkonzentration ergab sich beim gleichen Probenmaterial eine Zunahme des umgesetzten Oxidationsmittels.

Boehm (65) fand bei der Oxidation von verschiedenen Graphiten mit ca. 0,3-n-Chromschwefelsäure, daß verschieden gut kristallisierte Graphite recht unterschiedliche Werte für den Oxidationsmittelverbrauch zeigen (unter definierten Bedingungen für Mengen, Temperatur und Zeit). So benötigte ein sehr gut kristallisierter Graphit wie Madagascar-Scale 4,29 [mval/g] C, während Rohgraphit aus Trieben 14 [mval/g] C reduzierte.

Der Oxidationsmittelverbrauch wurde durch Titration des nach der Oxidation noch vorhandenen Chromats ermittelt. Solche beträchtlichen Unterschiede zwischen verschiedenen Graphiten im Verhalten gegenüber Chromschwefelsäure lassen das Verfahren zur Charakterisierung des Kristallisationsgrade geeignet er-

scheinen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hing von der Einhaltung einer definierten Konzentration der Oxidationslösung und der Einwaagemenge ab.

Eine Verlängerung der Einwirkungszeit der Chromschwefelsäure über 1 - 2 [h] hinaus ergab keine wesentliche Änderung im Chromatverbrauch mehr, deshalb wurde eine fortlaufende langsame Oxidation als Ursache für den Mehrverbrauch an Oxidationsmittel ausgeschlossen. Diese wurde vielmehr in der Bildung von Oberflächenoxiden am Rande der Kohlenstoffschichten gesehen, doch wurde eingeräumt, daß bei den gittergestörten Graphiten der Chromatverbrauch sehr viel stärker zunimmt als die spezifische Oberfläche.

Oberlin (94) berichtete, daß Graphit zwar von Chromschwefelsäure oxidativ über die Bildung der Einlagerungsverbindung hinausgehend angegriffen wird, daß man jedoch eine kinetische Deutung analog zur Oxidation mit Simons Reagenz (Kinetik unter Beteiligung mehrerer Graphitphasen) nicht vornehmen kann.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen sollten der Nachprüfung der oben beschriebenen Ergebnisse dienen und es sollte versucht werden, die Ursache des Mehrverbrauchs an Oxidationsmittel zu finden. Besonders interessant schien die Möglichkeit einer gewissen Charakterisierung verschieden gut kristallisierter Graphite nach dieser Methode, weil der apparative Aufwand geringer ist als bei der Oxidation mit Simons Reagenz. Es stellte sich allerdings bald heraus, daß doch ein etwas komplizierteres Verfahren gewählt werden mußte, mit einer Titration war es nicht getan.

3.5.2. Darlegung der Reaktionsbedingungen

In einer Reihe von Vorversuchen wurden Graphite mit 0,3-n-Chromschwefelsäure bei Zimmertemperatur oxidiert, jedoch wurde nicht durch Titration der Verbrauch an Chromat ermittelt,

sondern die Bildung eines zunächst nur vermuteten Oxidationsproduktes verfolgt: Es ergab sich, daß auch bei der Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure wie bei der Reaktion mit Simons Reagenz CO_2 entsteht; es handelte sich doch um eine stundenlang fortlaufende Reaktion, der nur durch den Gehalt der Schwefelsäure an Oxidationsmittel und durch die Menge des Graphits Grenzen gesetzt sind.

Es erschien daher sinnvoller, mit einer gesättigten Chromschwefelsäure zu arbeiten:

Bringt man Kaliumdichromat mit konz. Schwefelsäure in Kontakt und läßt das Gemisch stehen, so bildet sich mit der Zeit neben der konzentrierten Lösung von Cr^{VI} (genauer es läßt sich über die Natur der gelösten Spezies nicht aussagen; es dürfte sich vermutlich um ein Gemisch verschiedener mehrkerniger Isopoly-säuren des Cr^{VI} handeln) ein gelbbrauner Bodenkörper. Gelbe und braune Bodenkörper im System $\text{CrO}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sind untersucht und analysiert worden als Verbindungen der Zusammensetzung $\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3$ bzw. $\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (95, 96).

Zur Darstellung des Oxidationsgemisches wurde ein Überschuß von Kaliumdichromat fein pulverisiert, mit konz. Schwefelsäure verrührt und stehengelassen. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wurde verwendet, weil es besser zu handhaben ist als das hygroskopische CrO_3 . Allerdings traten dann neben dem obenerwähnten Bodenkörper auch Nadeln von Kaliumsulfat auf, die das Durchfließen des Oxidationsschlammes durch den Trichter beim Vereinigen mit dem Graphit etwas behinderten.

Die bei der Reaktion entstandene Kohlensäure wurde konduktometrisch bestimmt, wobei ein direktanzeigendes Leitfähigkeitsmeßgerät in Verbindung mit einem Kompensationsschreiber erlaubte, die Reaktion auch über Nacht laufen zu lassen, was wegen der langen Oxidationsdauer notwendig war.

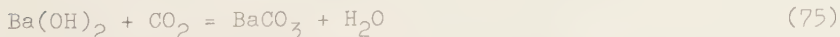
3.5.3. Beschreibung der Apparatur

Die Apparatur ist in Abb. 41 dargestellt:

Zum Hinüberspülen des CO_2 aus dem Reaktions- in das Absorptionsgefäß dient Druckluft, die vorher zur Entfernung von CO_2 über einen mit Natronkalk gefüllten Trockenturm geleitet wird. Zur Erzielung eines genügend hohen Spülgasdruckes wird der Hahn der Druckluftquelle voll geöffnet; ein Quetschhahn am Schlauch zwischen den beiden Gefäßen dient dann zur Einregulierung des Luftstromes. Dieser wird so eingestellt, daß während der Reaktion das Gasgemisch die Rohrwendel in einzelnen Blasen perlend passiert (ca. 50 ml/min).

Die Konstruktion des Absorptionsgefäßes erfolgte in Anlehnung an ein von Raymond und Winegarden (97) beschriebenes Gefäß zur Untersuchung von Gärvorgängen. Durch diese Konstruktion wird ein längerer Kontakt der Blasen mit der Absorptionsflüssigkeit gewährleistet, was gemeinsam mit der großen Kontaktfläche eine vollständige Absorption des CO_2 sichert. Der infolge der aufsteigenden Gasblasen entstehende Sog (siehe Pfeil im unteren Teil des Absorptionsgefäßes) führt zu einer guten Durchmischung der Absorptionslösung, was notwendig ist, da die Leitfähigkeit an der Meßstelle für den ganzen Gefäßinhalt gelten soll. An den Ableitungsschlauch des Spülgases ist noch einmal ein Natronkalkturm angeschlossen.

Als Absorptionsflüssigkeit dient Barytwasser, der Gleichung



zufolge verarmt die Lösung an Bariumhydroxid nach Maßgabe der Absorption von CO_2 und infolgedessen sinkt die Leitfähigkeit der Lösung. Die Leitfähigkeitsmeßzelle ragt von oben in das Absorptionsgefäß. Die durch die Absorption entstehenden Bariumcarbonatflocken haben keinen Einfluß auf die Zellenkon-

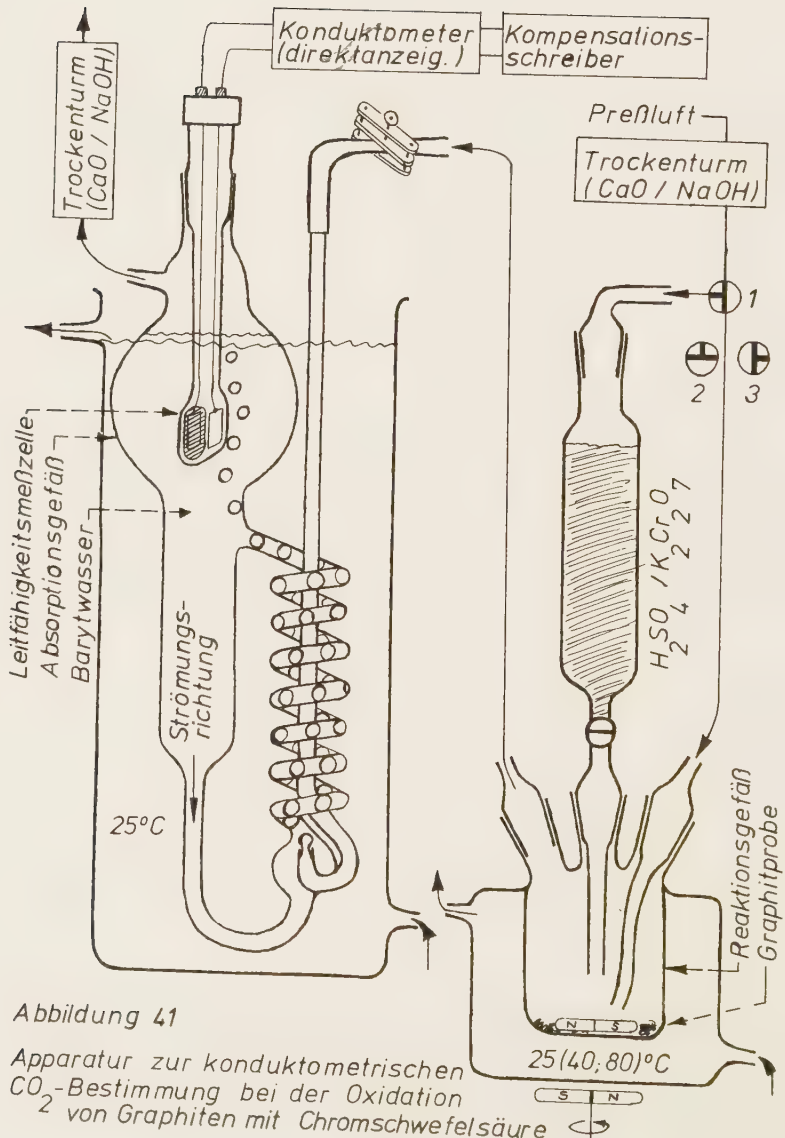


Abbildung 41

Apparatur zur konduktometrischen CO_2 -Bestimmung bei der Oxidation

von Graphiten mit Chromschwefelsäure

stante, wenn sie in den Elektrodenbereich gelangen (97); ein solcher ist nur zu befürchten, wenn die Absorption direkt auf der Elektrodenoberfläche geschieht, was bei der gewählten Anordnung nicht vorkommt.

Die Leitfähigkeit wird bei 25°C gemessen, das Absorptionsgefäß taucht dazu in ein hohes Becherglas mit Schlauchanschlüssen für das Temperierwasser. Bei Bedarf kann das Absorptionsgefäß ohne Unterbrechung der Reaktion gegen ein mit konzentrierterem Barytwasser (schon vortemperiert) gefülltes Gefäß durch schnelles Umstecken von Schlauch und Leitfähigkeitsmeßzelle ausgetauscht werden. Bei kleiner Reaktionsgeschwindigkeit wurde, um die Meßgenauigkeit zu erhöhen, ein mit 60 [ml] Barytwasser zu füllendes Gefäß verwendet, sonst ein solches mit 150 [ml] Inhalt.

Der verwendbaren Konzentration des Barytwassers ist nach oben dadurch eine Grenze gesetzt, daß bei zu hohem Alkaligehalt das Gefäßmaterial angegriffen wird. Deswegen, und um im Bereich der in der Literatur bekannten Leitfähigkeitswerte zu bleiben (siehe unten), wurde ca. 0,06-m-Barytwasser verwendet (hergestellt aus 18,7 [g] $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ pro 1000 [ml] dest. Wasser).

Das Totvolumen zwischen Reaktions- und Absorptionsgefäß wurde möglichst klein gehalten, um eine schnelle Absorption des einmal entstandenen CO_2 zu erreichen.

3.5.4. Durchführung der Messungen

Die Graphitprobe (50 [mg] bis 200 [mg]) wird in das Reaktionsgefäß eingewogen und der Tropftrichter, dessen Ansatz bis in das Gefäß reicht, mit dem vorbereiteten Chromatschlamm gefüllt. Das Absorptionsgefäß wird je nach Größe mit 60 [ml] oder 150 [ml] ca. 0,06-m-Barytwasser beschickt und mit der Meßzelle versehen. Alle Schliffstellen werden gegen den Innendruck mit Klammern gesichert.

Das System wird nun bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes (25°C im Absorptionsgefäß; 25° , 40° oder 80°C im Reaktionsgefäß) mit der von CO_2 befreiten Preßluft durchspült (Hahn in Stellung 1). Die Blasen Zahl im Absorptionsgefäß wird mit der Schlauchklemme einreguliert. Gleichzeitig wird die Leitfähigkeit registriert; wenn diese konstant bleibt, wird die Chromschwefelsäure mit dem Bodenkörper aus dem Trichter zur Probe laufen gelassen (Hahnstellung 2, Blasen Zahl ist nachzuregulieren). Ist dieser Vorgang beendet, so wird der Hahn in Stellung 3 gebracht und die Blasen Zahl abermals neu eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird mittels eines Magnetstabes gerührt.

3.5.5. Auswertung der Versuchsergebnisse

Der Meßbereich des direktanzeigenden Konduktometers (Conductivity Meter, Typ CDM 3, Firma Radiometer, Kopenhagen) wird auf $50 \cdot 10^{-3} [\Omega^{-1}]$ Vollausschlag eingestellt, da mit der verwendeten Meßzelle (Widerstandskapazität = Zellenkonstante = $0,553 [\text{cm}^{-1}]$) das wie oben bereitete Barytwasser (ca. $0,06\text{-m}$) einen Leitwert von ca. $43 \cdot 10^{-3} [\Omega^{-1}]$ hat. Die Ausgangsspannung des Konduktometers für den Kompensationsschreiber beträgt bei Vollausschlag $1000 [\text{mV}]$. Um den Meßbereich des Schreibers auszunützen und den zu erwartenden Meßwerten anzugleichen, wird dessen Empfindlichkeit auf $500 [\text{mV}]$ eingestellt.

Die Differenz zwischen Anfang und Ende der Schreiberskala entspricht also $50 \cdot (500/1000) \cdot 10^{-3} [\Omega^{-1}]$, d.h. $25 \cdot 10^{-3} [\Omega^{-1}]$. Der Nullpunkt des Kompensationsschreibers, der um eine volle Skalenbreite verschoben werden kann, wird so gelegt, daß die Schreibfeder den am Leitfähigkeitsmeßgerät angezeigten Anfangswert am rechten Ende der Schreiberskala registriert.

Der Auswertung der registrierten Leitwerte wurden die Angaben von Raymond und Winegarden (97) nach Vergleich mit anderen Daten (98) über den Zusammenhang zwischen der spezifischen

Leitfähigkeit und der Molarität einer Ba(OH)_2 -Lösung zugrundegelegt. Durch die Meßpunkte einer graphischen Darstellung dieser Daten wurde eine gut angepaßte Gerade gezogen, zur Geradengleichung siehe unten.

Zur Auswertung wurden Leitwerte bis zu ca. $20 \cdot 10^{-3} [\Omega^{-1}]$ herab herangezogen (entsprechend ca. $11 \cdot 10^{-3} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ für die spezifische Leitfähigkeit). Für die Umrechnung wurde die über die obenerwähnten Literaturwerte hinaus extrapolierte Gerade verwendet. Bevor die Meßwerte diesen Punkt unterschritten, wurde ein frisch gefülltes Absorptionsgefäß zwischengeschaltet.

Folgende Beziehungen wurden zur Auswertung herangezogen:

Erklärung der Abkürzungen:

K = Zellenkonstante = $0,533 [\text{cm}^{-1}]$

L = gemessener Leitwert $[\Omega^{-1}]$

κ = spezifische Leitfähigkeit des Barytwassers $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$

m_0 = Graphiteinwaage [g]

m = zum gegebenen Zeitpunkt noch vorhandene Graphitmenge [g]

V = Volumen des Barytwassers im Absorptionsgefäß $[\text{cm}^3]$

C_{κ} = von 1 cm^3 Barytwasser der spez. Leitfähigkeit κ maximal absorbierbare CO_2 -Menge $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}]$

Der Index A bezeichnet eine Größe am Anfang der Absorption (bzw. Reaktion).

Die Auswertung der Literaturdaten (97) ergab die Gleichung:

$$C_{\kappa} = a\kappa + b \quad (76)$$

mit $a = 2,63 \cdot 10^{-3} [(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})]$

und $b = -3,84 \cdot 10^{-6} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}]$.

Bei einem Volumen V können entsprechend maximal:

$$V \cdot C_{\kappa} \quad (77)$$

Mole CO_2 absorbiert werden. Die Differenz

$$V \cdot (C_{\kappa_A} - C_{\kappa}) \text{ [mol]} \quad (78)$$

entspricht dann der vom Anfang der Absorption bis zu dem Zeitpunkt, in dem die spez. Leitfähigkeit κ gemessen wird, absorbierten C-Menge (wenn ein neuer Anfang gemacht wurde, so ist die bis dahin, d.h. mit der alten Absorptionsgefäß-Füllung absorbierte CO_2 -Menge M_{CO_2} noch hinzuzufügen).

Die Multiplikation mit $M_{\text{CO}_2} = 12,011 \text{ [g/mol]}$ ergibt die umgesetzte C-Menge ($m_0 - m$). Teilt man noch durch die Einwaage m_0 , so ergibt sich schließlich:

$$\frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{12,011 \text{ [g/mol]}}{m_0} (V \cdot (C_{\kappa_A} - C_{\kappa}) + M_{\text{CO}_2}) \quad (79).$$

Nach Gl. (76) gilt aber:

$$C_{\kappa_A} - C_{\kappa} = a \cdot \kappa_A + b - a \cdot \kappa - b = a \cdot (\kappa_A - \kappa) = a \cdot K(L_A - L) \quad (80),$$

wenn man beachtet, daß

$$K \cdot L = \kappa \quad (81).$$

Bei Umformung von Gl. (79) unter Berücksichtigung von Gl. (80) erhält man:

$$\frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{12,011 \text{ [g/mol]}}{m_0} (a \cdot V \cdot K \cdot (L_A - L) + M_{\text{CO}_2}) \quad (82).$$

Zur Überprüfung der Apparatur wurde Marmor in Chromschwefelsäure zersetzt:

Zellenkonstante $K = 0,553 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

Marmoreinwaage $m_0 = 0,4556 \text{ [g]}$

Leitwert vor Reaktionsbeginn $L_A = 42,8 \cdot 10^{-3} \text{ [}\Omega^{-1}\text{]}$

Leitwert nach beendeter Zersetzung des Marmors und Absorption des entstandenen CO_2 $L_E = 22,0 \cdot 10^{-3} \text{ [}\Omega^{-1}\text{]}$

Volumen des Barytwassers $V = 150 \text{ [cm}^3\text{]}$

$a = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ [(mol/cm}^2\text{)} \cdot \Omega]$

In Gl. (82) ist im Falle des Marmors der Term $12,011 \text{ [g/mol]}$ durch $\text{MG}_{\text{CO}_2} = 100,1 \text{ [g/mol]}$ zu ersetzen.

Beim Einsetzen der obigen Werte in Gl. (82) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{m_0 - m}{m_0} &= \frac{100,1}{0,4556} \cdot (2,63 \cdot 10^{-3} \cdot 150 \cdot 0,553 \cdot (42,8 - 22,0) \cdot 10^{-3} + 0) = \\ &= \underline{\underline{0,997}} \end{aligned} \quad (83)$$

(Theoretischer Wert = 1, da bei Beendigung der Reaktion gilt, daß $m = 0$). Das gute Ergebnis läßt darauf schließen, daß durch die Chromschwefelsäure nur unwesentliche Mengen CO_2 absorptiv festgehalten werden.

Die relative Masse der im Verlauf einer Reaktion noch vorhandenen Probensubstanz (d.h. die noch vorhandene C-Menge, auf die Einwaage bezogen) bzw. deren Logarithmus ist in den Abb. 42 bis 49, Seiten 140 bis 147) als Funktion der Zeit dargestellt. Die Ergebnisse für die verschiedenen Reaktionstemperaturen (25° , 40° und 80°C) sind jeweils zusammengefaßt. Zur Reproduzierbarkeit siehe die Beispiele mit zwei Kurven für eine Probensubstanz bei der gleichen Temperatur.

In Abb. 48 und 49 sind die Ergebnisse für Einwaagen von 100 [mg] und 200 [mg] einander gegenübergestellt.

Abbildung 4.2 Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure bei 25°C
Zeitabhängigkeit der relativen C-Menge (logarithmisch)

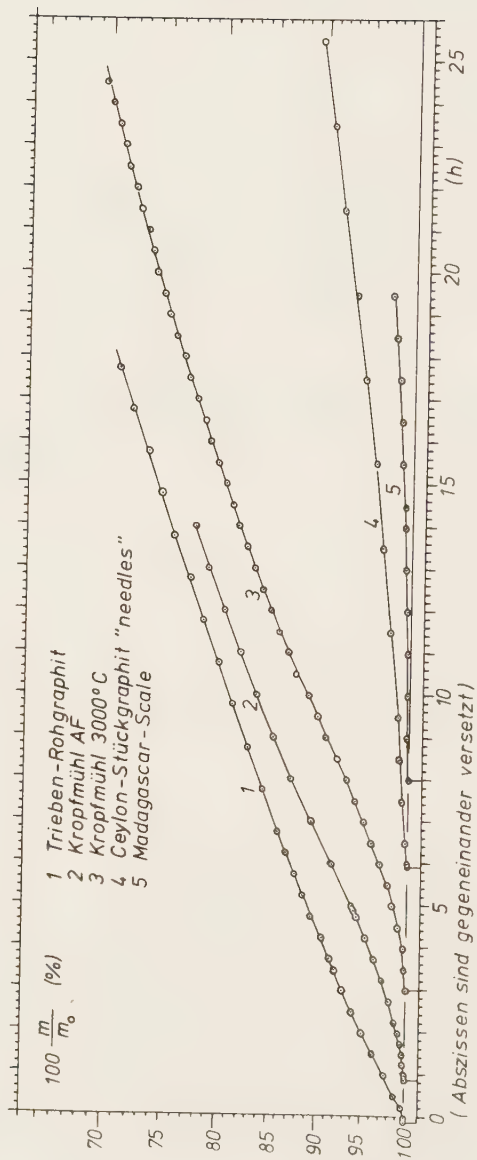
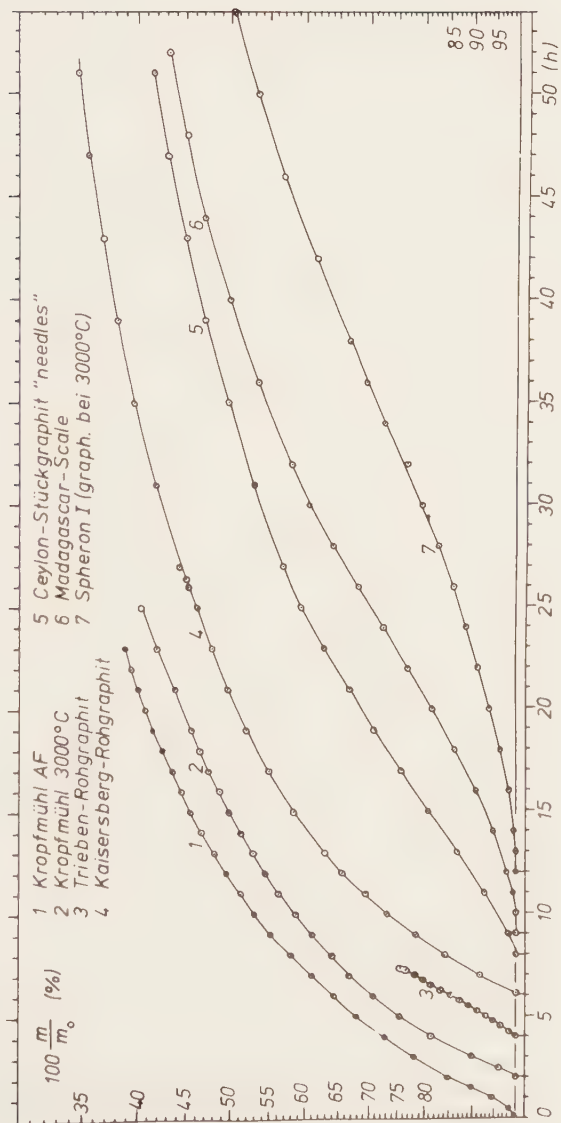


Abbildung 43

Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure bei 40°C
Zeitabhängigkeit der relativen C-Menge (logarithmisch)

(Abszissen sind gegeneinander versetzt)



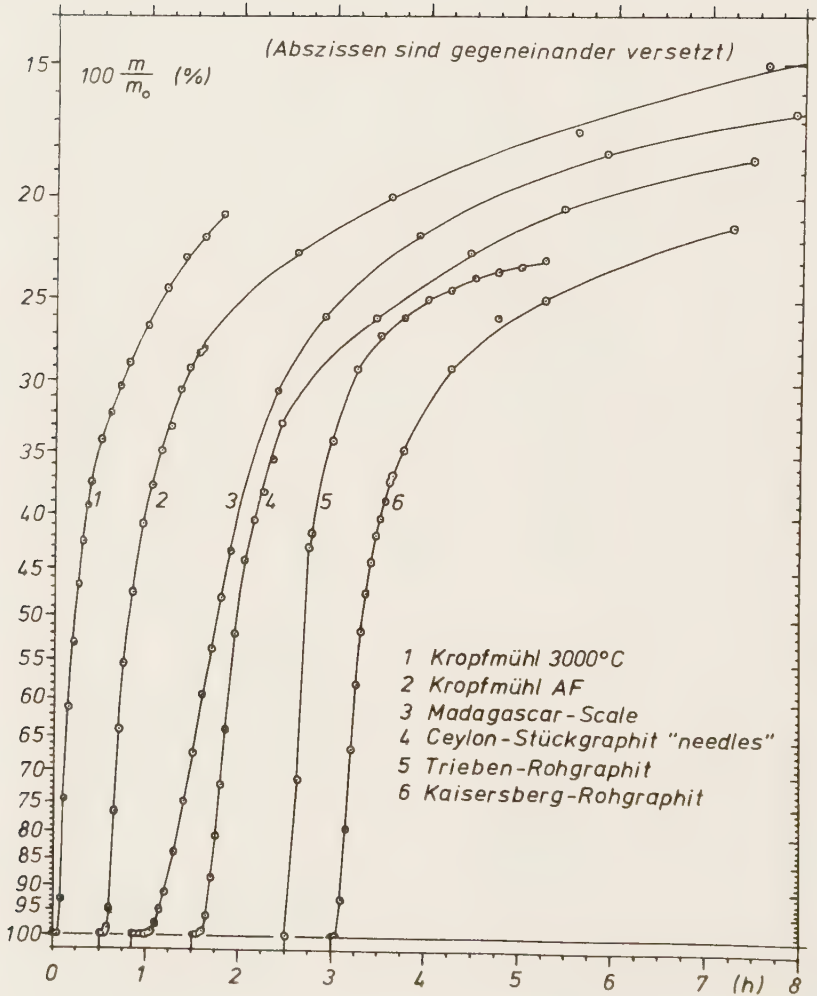


Abbildung 44 Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure bei 80°C - Zeitabhängigkeit der relativen C-Menge (logarithmisch)

Abbildung 45 Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure bei 25°C
Zeitabhängigkeit des C-Abbrandes (in % der Ausgangsmenge), Einwaagen: 200 mg
Abszissen sind gegeneinander versetzt

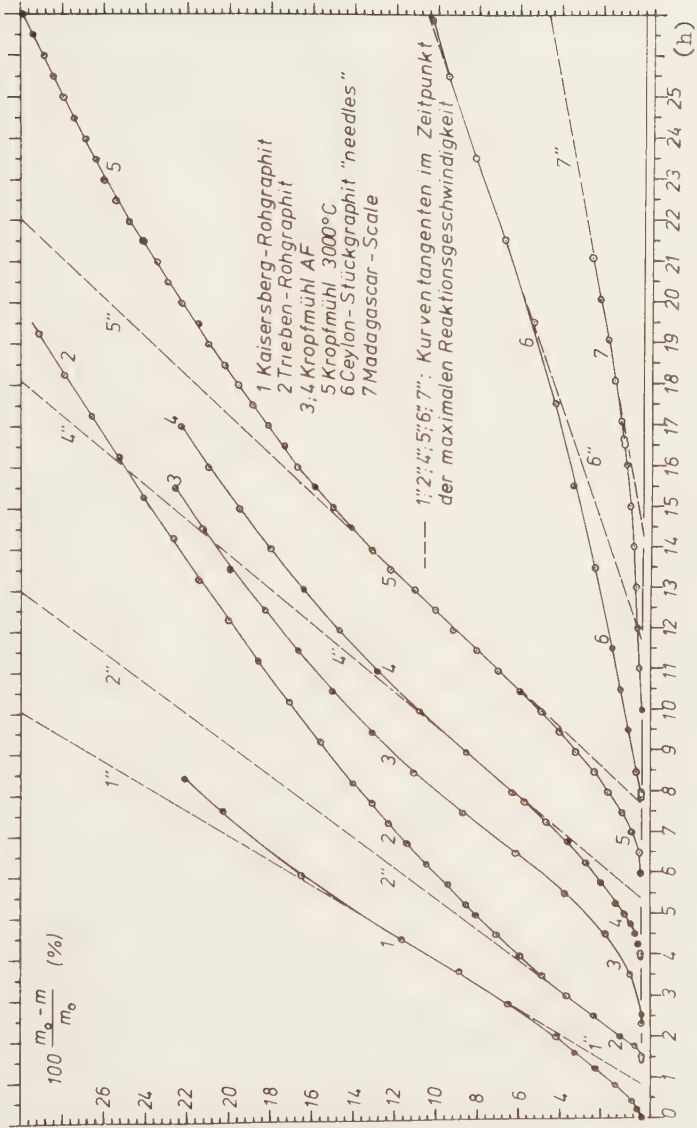
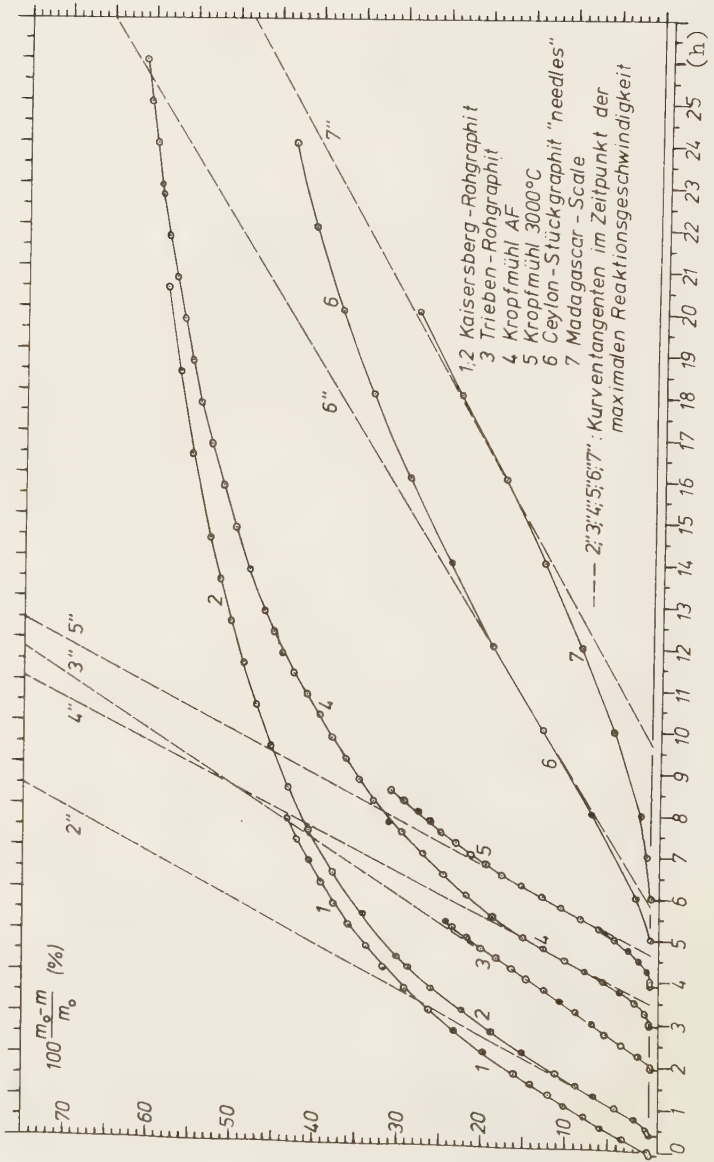


Abbildung 46 Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure bei 40°C
Zeitabhängigkeit des C-Abbrandes (in % der Ausgangsmenge); Einwaagen: 200 mg
Abzissen sind gegeneinander versetzt



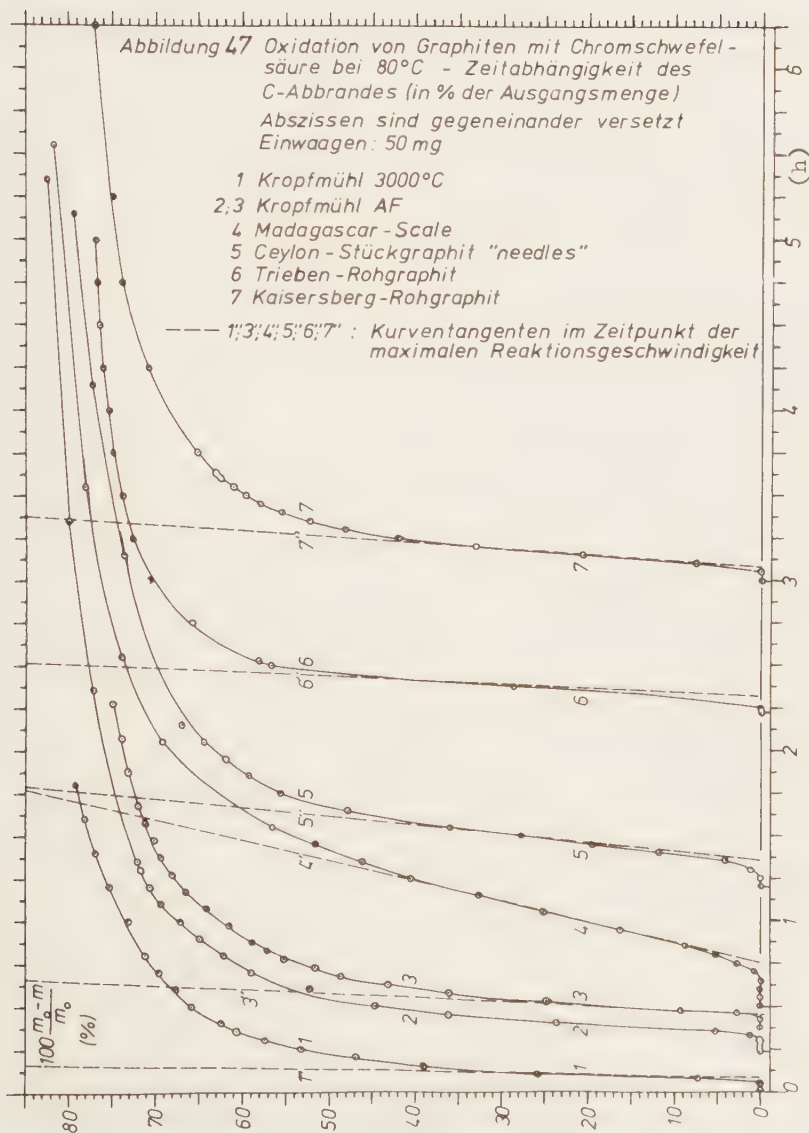


Abbildung 48 Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure bei 40°C
Zeitabhängigkeit des C-Abbrandes (in % der Ausgangsmenge)
Abszissen sind gegeneinander versetzt

Kaisersberg-Rohgraphit : 1 200 mg Einw. 2 100 mg

Kropfmühl 3000°C : 3 200 mg 4 100 mg

Spheron I (graph. bei 3000°C) 5 100 mg

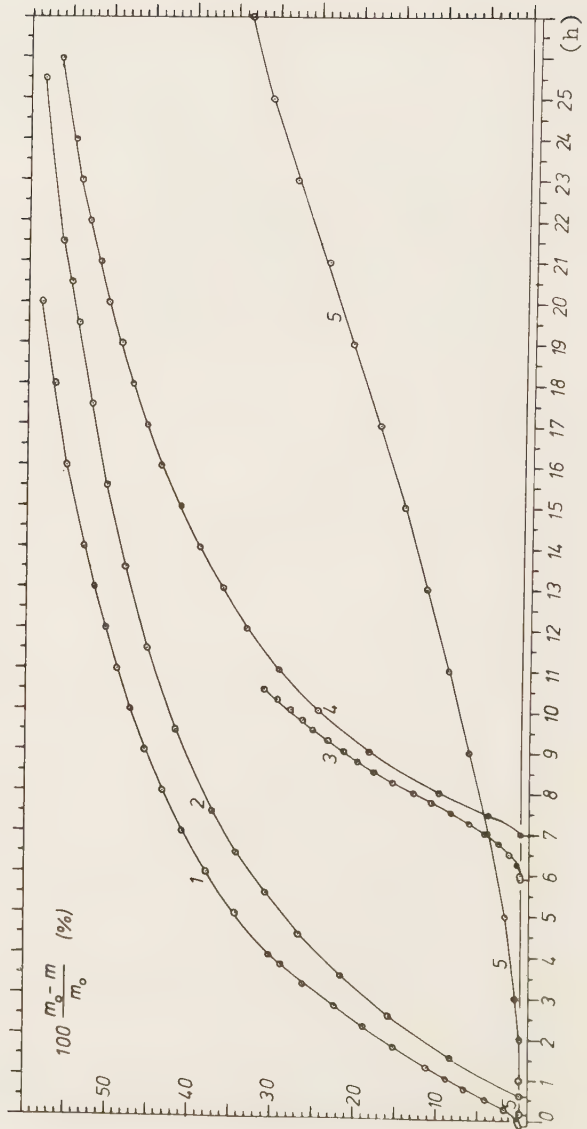
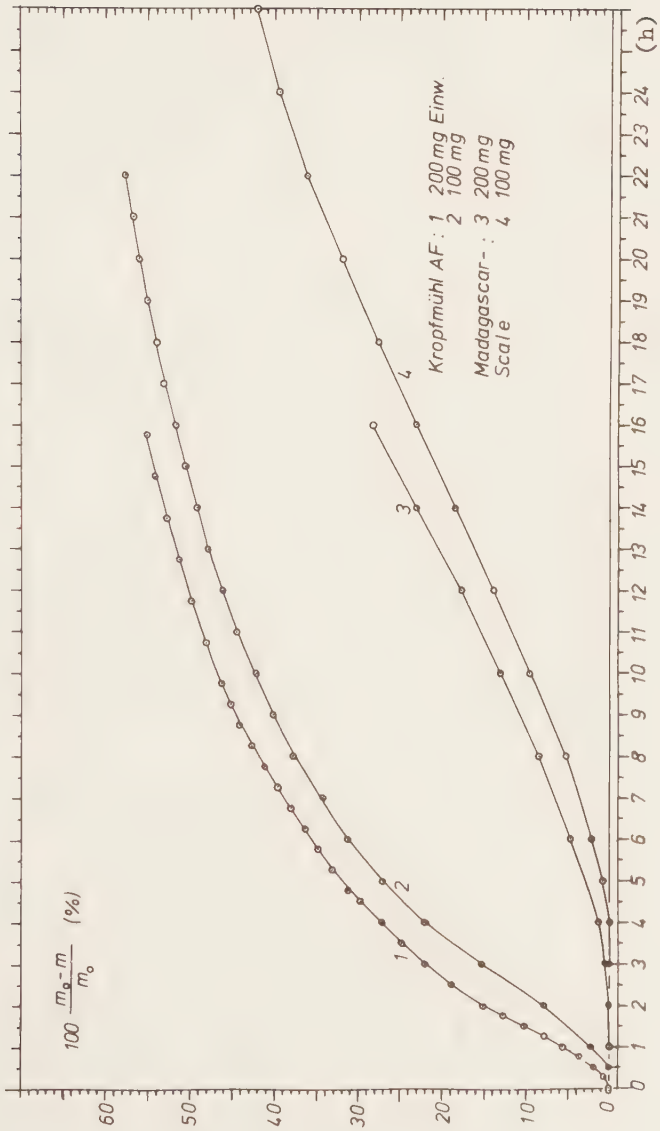


Abbildung 49 Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure bei 40°C
Zeitabhängigkeit des C-Abbrandes (in % der Ausgangsmenge)
Abszissen sind gegeneinander versetzt



3.5.6. Diskussion

Vergleicht man die logarithmischen Darstellungen (Abb. 42, 43 und 44), so findet man, daß eine Deutung als Überlagerung von Kinetiken 1. Ordnung nicht möglich ist, wie nach den Erfahrungen bei der Oxidation mit Simons Reagenz auch nicht zu erwarten war; schließlich handelt es sich auch hier um eine Festkörperreaktion.

Auch bei den linear aufgetragenen Kurven der relativen Masse gegen die Zeit scheidet eine einfache Deutung im Sinne einer Reaktion nullter Ordnung aus. Eine Annäherung der kinetischen Kurven durch Exponentialgleichungen führt zu sehr wechselnden Exponenten und hat daher wenig Sinn.

3.5.6.1. Bestimmung der Aktivierungsenergien

Unter gewissen Voraussetzungen ist eine Berechnung oder Abschätzung der Aktivierungsenergie für eine Reaktion auch ohne Kenntnis ihrer kinetischen Gleichung möglich. Bezeichnet man die Reaktionspartner mit m_i und die Geschwindigkeitskonstante mit k , so kann man für die Reaktionsgeschwindigkeit allgemein formulieren:

$$\frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} = k \cdot f(m_i) \quad \text{bzw.} \quad k = \frac{1}{m_0 \cdot f(m_i)} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (84).$$

Logarithmierung ergibt:

$$\ln k = \ln (dm/(m_0 \cdot dt)) - \ln f(m_i) \quad (85).$$

Die Aktivierungsenergie nach Arrhenius könnte unter der Voraussetzung berechnet werden, daß bei zwei Reaktionstemperaturen die gleiche Kinetik herrscht und auch der Wert für $f(m_i)$ identisch ist. Letztere Bedingung läßt sich z.B. erfüllen, wenn bei beiden Temperaturen die gleichen Konzentrationsverhältnisse vorliegen, dafür wurde der Anfang der jeweiligen Reaktion bei gleicher Einwaage gewählt.

Eine Übereinstimmung der Kinetik bei zwei verschiedenen Temperaturen ist insbesondere bei heterogenen Reaktionen nicht sicher. Da aber die ausgewählten Meßtemperaturen nicht sehr weit auseinanderliegen (25° und 40°C), sei diese Annahme gewagt. Man kann dann für zwei Temperaturen T_1 und T_2 formulieren (die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf diese Temperaturen):

$$\ln k_1 = \ln\left(\frac{dm}{m_0 \cdot dt}\right)_1 - \ln f(m_i)_1 \quad (86 \text{ a}),$$

$$\ln k_2 = \ln\left(\frac{dm}{m_0 \cdot dt}\right)_2 - \ln f(m_i)_2 \quad (86 \text{ b}).$$

Da nach den obigen Voraussetzungen $\ln f(m_i)_1 = \ln f(m_i)_2$ sein soll, erhält man für die Differenz von Gl. (86 a) und Gl. (86 b):

$$\ln k_2 - \ln k_1 = - \ln\left(\frac{dm}{m_0 \cdot dt}\right)_1 + \ln\left(\frac{dm}{m_0 \cdot dt}\right)_2 \quad (87).$$

Für die Aktivierungsenergie E_A gilt (R = Gaskonstante):

$$E_A = R \cdot (\ln k_2 - \ln k_1) \cdot \frac{1}{(1/T_1) - (1/T_2)} \quad (88).$$

Aus Gl. (87) und Gl. (88) ergibt sich für die Aktivierungsenergie:

$$E_A = \frac{R}{(1/T_1) - (1/T_2)} \cdot (\ln\left(\frac{dm}{m_0 \cdot dt}\right)_2 - \ln\left(\frac{dm}{m_0 \cdot dt}\right)_1) \quad (89).$$

Die Werte für $dm/(m_0 \cdot dt)$ werden den graphischen Darstellungen der relativen Masse gegen die Zeit entnommen. Nach der oben gestellten Bedingung ergeben sie sich aus den maximalen Anstiegen der linear aufgetragenen Kurven (Abb. 45 und 46), d.h. aus den Anstiegen im Anfangspunkt der Reaktion, wenn man den davorliegenden Teil der Kurve als Vorperiode ansieht. Da bis zu diesem Punkt schon ein gewisser Abbrand eingetreten ist, muß auf einen neuen Wert von m_0 hin korrigiert werden.

Tabelle 24 Berechnung der Aktivierungsenergie E_A bei der Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure durch Vergleich der maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten bei 25° und 40°C (siehe Abb. 45 und 46; A = Abbrand bis zum Zeitpunkt der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit)

Graphit	Anstieg (h ⁻¹)	(100 - A) (%)	dm/(m ₀ ·dt) (h ⁻¹)	ln $\frac{dm}{m_0 \cdot dt}$	T (°C)
Madagascar-Scale	0,3566	98,9	0,003606	- 5,62528 -	25
	2,801	82,5	0,03395	- 3,38277 +	40
	$E_A = 116,4 \text{ [kJ/mol]}$			+ 2,24251	
Ceylon-Stückgraphit "needles"	0,6863	94,0	0,007301	- 4,91977 -	25
	3,068	88,5	0,03467	- 3,36190 +	40
	$E_A = 80,8 \text{ [kJ/mol]}$			+ 1,55787	
Kropfmühl 3000°C	2,092	93,6	0,02235	- 3,80089 -	25
	9,530	93,5	0,10192	- 2,28353 +	40
	$E_A = 78,7 \text{ [kJ/mol]}$			+ 1,51736	
Kropfmühl AF	2,360	94,0	0,02511	- 3,68449 -	25
	9,843	92,5	0,10641	- 2,24050 +	40
	$E_A = 74,9 \text{ [kJ/mol]}$			+ 1,44399	
Trieben-Rohgraphit	2,632	100,0	0,02632	- 3,63759 -	25
	7,756	99,0	0,07834	- 2,54666 +	40
	$E_A = 56,5 \text{ [kJ/mol]}$			+ 1,09093	
Kaisersberg-Rohgraphit	3,247	93,5	0,03473	- 3,360306 -	25
	9,458	98,5	0,09602	- 2,343221 +	40
	$E_A = 52,8 \text{ [kJ/mol]}$			+ 1,017085	

Bezeichnet man die Einwaage im Unterschied zu dem in Gl. (89) zu verwendenden Wert (m₀) mit m₀' und den Abbrand bis zum neuen "Ausgangspunkt" der Reaktion mit A (in % von m₀'), so ergibt sich aus dem Anstieg der in den Abb. 45 und 46 eingezeichneten Geraden:

$$\begin{aligned}\text{Anstieg} &= 100 \cdot \left(\frac{dm}{m_0 \cdot dt} \right) = 100 \cdot dm \cdot \left(m_0 \cdot \frac{100}{100 - A} \cdot dt \right) = \\ &= (100 - A) \cdot \left(\frac{dm}{m_0 \cdot dt} \right)\end{aligned}\quad (90).$$

Es gilt also schließlich für $dm/(m_0 \cdot dt)$:

$$\frac{dm}{m_0 \cdot dt} = \text{Anstieg} / (100 - A) \quad (91).$$

Die Ergebnisse der Berechnungen der Aktivierungsenergie sind in Tabelle 24 (vorangehende Seite) zusammengefaßt. Die Aktivierungsenergien wurden aus den maximalen Kurvenanstiegen in Abb. 45 und 46 unter Berücksichtigung des Abbrands (Gl. (91)) berechnet. E_A ergibt sich aus den Differenzen der Logarithmen nach Gl. (89) durch Multiplikation mit

$$\frac{R}{(1/T_1) - (1/T_2)} = \frac{8,33}{(1/238,2) - (1/313,2)} \text{ [J/mol]} = \underline{\underline{51,85 \text{ [kJ/mol]}}}\quad (92).$$

Aus den Berechnungen geht hervor, daß die Aktivierungsenergie für die Oxidation zu CO_2 einen um so höheren Wert hat, je besser der Graphit kristallisiert ist. Ein so großer Unterschied zwischen den beiden gut kristallisierten Graphiten Madagascar-Scale und Ceylon-Stückgraphit "needles" war nicht zu erwarten. Eine gewisse Fehlerquelle könnte in diesem Zusammenhang der größere Unterschied im Abbrand der Vorperiode für die beiden Temperaturen gerade bei Madagascar-Scale darstellen, so daß die Voraussetzung des gleichen Ausgangszustandes wegen der etwas verschiedenen "wirksamen Einwaagen" nicht mehr gegeben ist.

Vergleicht man jedoch den Kurvenverlauf in Abb. 49 für Madagascar-Scale (100 [mg] und 200 [mg] Einwaage), so sieht man keinen großen Einfluß der Einwaagemenge auf den Kurvenverlauf, so daß der beträchtliche Unterschied in der Aktivierungsenergie doch realistisch zu sein scheint.

Die Zunahme der Perfektion des Gitters mit dem Tempern kommt in einer leichten Erhöhung der Aktivierungsenergie von Kropfmühl 3000°C gegenüber Kropfmühl AF zum Ausdruck. Die beiden Rohgraphite haben schließlich, wie erwartet, die kleinste Aktivierungsenergie.

3.5.6.2. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure und mit Simons Reagenz

Tabelle 25 Vergleich der maximalen Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit $dm/(m_0 dt)$ bei 80°C bei der Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure und mit Simons Reagenz

Graphit	Reaktion	Anstieg (100 - A) (min ⁻¹) (%)	$dm/(m_0 dt)$ (min ⁻¹)
Madagascar-Scale	Simons R.	1,791	100 [✕] (86) 0,01791
	Chromschw.	1,396	85 <u>0,01642</u> ✕
	Quotient:		<u>1,09</u>
Ceylon-Stückgraphit "needles"	Simons R.	5,490	100 [✕] (79) 0,05490
	Chromschw.	3,220	80 <u>0,04025</u> ✕
	Quotient:		<u>1,36</u>
Kropfmühl AF	Simons R.	10,74	100 [✕] (85) 0,1074
	Chromschw.	7,083	95 <u>0,07456</u> ✕
	Quotient:		<u>1,44</u>
Trieben-Rohgraphit	Simons R.	10,28	100 [✕] (100) 0,1028
	Chromschw.	7,265	75 <u>0,09687</u> ✕
	Quotient:		<u>1,06</u>

Tabelle 25 bringt einen Vergleich der Reaktion mit Simons Reagenz und mit Chromschwefelsäure (beide Reaktionen bei 80°C). Zum Vergleich dienen die aus den Kurvenanstiegen im Zeitpunkt der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit ermittelten Werte für $dm/(m_0 dt)$, zur Korrektur wegen des Abbrandes vergl.

Abschnitt 3.5.6.1. Die Anstiege für die Reaktion mit Chromschwefelsäure wurden Abb. 47 (S. 145) entnommen. Die mit $\mathbf{x}$ bezeichneten Werte für die Reaktion mit Simons Reagenz stammen aus den Abb. 38 bis 40 (Seiten 126 bis 128), bei denen der Anfangspunkt die maximale Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Daher gilt für diese Werte "A" = 0, d.h. sie sind schon korrigiert worden. Die Korrektur hat vor Entwurf der Abb. 38 bis 40 stattgefunden; die in Klammern gesetzten Werte in der Spalte (100 - A) für die Reaktion mit Simons Reagenz zeigen, um welchen Abbrand korrigiert werden mußte (zum Vergleich mit den Abbrandwerten für die Reaktion mit Simons Reagenz).

3.6. Mikrokalorimetrische Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs der Wärmetönung bei der Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure

3.6.1. Ziel der Untersuchungen

Als ein Mikrokalorimeter verfügbar wurde, schien es interessant, die Reaktion von Graphiten mit Chromschwefelsäure ergänzend zur Verfolgung der Kinetik der CO_2 -Entwicklung auch auf die dabei auftretenden Wärmeeffekte hin zu untersuchen.

Die Messungen hatten zum Ziel, einen näheren Aufschluß über das Verhältnis der verschiedenen Teilreaktionen zueinander im Hinblick auf die zeitliche Aufeinanderfolge ihres Auftretens und das Ausmaß ihrer Beteiligung an der Gesamtreaktion zu erhalten. Mit den Teilreaktionen sind gemeint: Bildung der Einlagerungsverbindung, langsame Reaktion zu CO_2 und Entstehung von ggf. anderen Oxidationsprodukten neben dem Bisulfat.

3.6.2. Beschreibung des Kalorimeters

3.6.2.1. Funktionsweise des Mikrokalorimeters

Abbildung 50 bringt eine schematische Darstellung des verwendeten Gerätes (Sorption Microcalorimeter, System 2107, Firma LKB-Produkte, Schweden).

Das eigentliche Kalorimeter befindet sich in einem Thermostaten, so daß sich für die Messungen eine Reaktionstemperatur zwischen 0° und 50°C einstellen läßt. Die nachfolgend beschriebenen Experimente wurden bei 25°C durchgeführt.

Die zu untersuchende Reaktion spielt sich im unteren Teil des Reaktionsgefäßes ab, der in eine Bohrung des Reaktionsblocks hineinragt. Dieser Block wird dabei aufgeheizt und tauscht

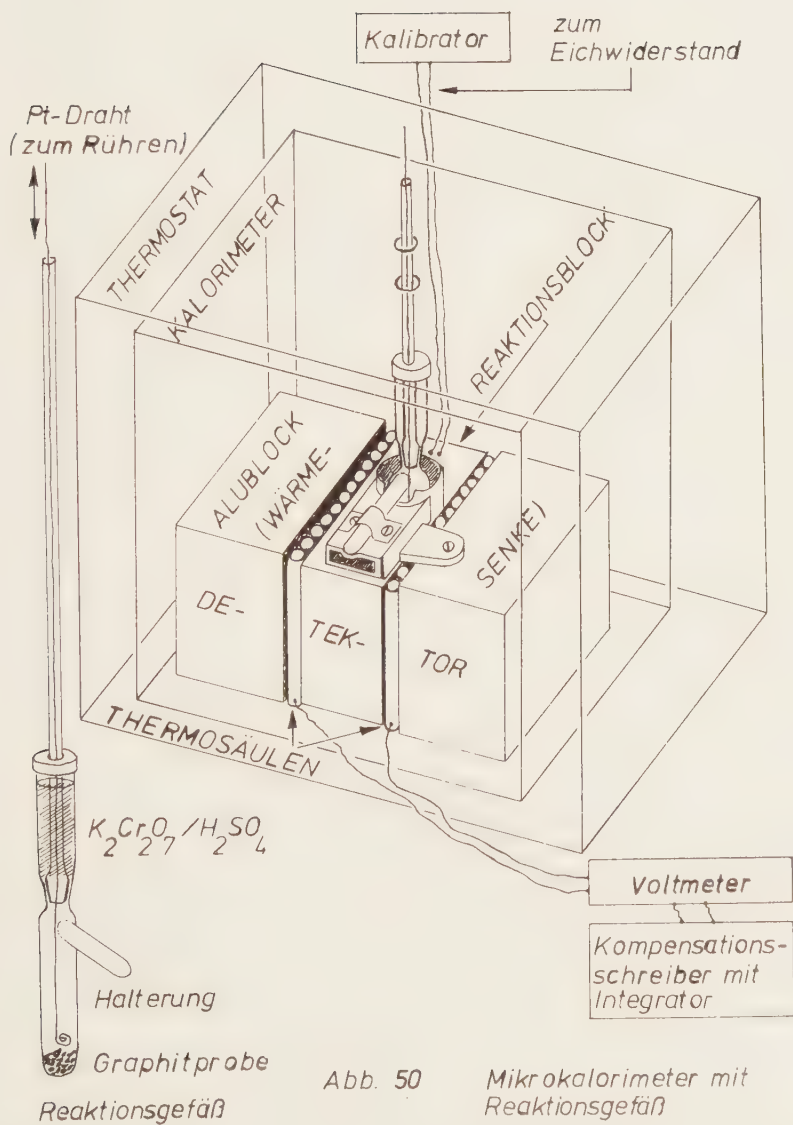


Abb. 50

Mikrokalorimeter mit
Reaktionsgefäß
(schematische Darstellung)

mit seiner Umgebung Wärme aus. Es kommt zwar zu einer geringfügigen Abstrahlung in den Luftraum, im wesentlichen aber wird die "Umgebung" durch den Aluminiumblock repräsentiert, der den Reaktionsblock umgibt. Diese Wärmesenke ("heat sink") wird, wie oben schon erwähnt, durch den Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten.

Der Wärmefluß dQ_A/dt (ausgetauschte Wärme pro Zeiteinheit) ist nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz der Temperaturdifferenz der beiden Körper proportional. Die zwischen Reaktionsblock und Aluminiumblock befindlichen Thermosäulen wandeln die Temperaturdifferenz in eine dieser proportionale Thermospannung um, so daß die Thermospannung als Maß für den Wärmestrom dienen kann.

Die Thermospannung wird über ein Millivoltmeter mit einem Kompensationsschreiber registriert. Das Integral des Wärmeflusses über die Zeit:

$$\int_{t_1}^{t_2} (dQ_A/dt) dt = [Q_A]_{t_1}^{t_2} \quad (93)$$

stellt die innerhalb der Zeitgrenzen t_1 und t_2 ausgetauschte Wärme dar. Wegen der Proportionalität zwischen Wärmestrom und Thermospannung U_{th} gilt demnach für die Fläche F unter der registrierten U_{th} - t -Kurve:

$$\int_{t_1}^{t_2} U_{th} \cdot dt = F \sim Q_A \quad (94).$$

Zur Registrierung dieser Fläche ist der Kompensationsschreiber mit einem Integrator versehen. Zur Ermittlung des Proportionalitätsfaktors in Gl. (94) kann im Reaktionsblock eine definierte Joulesche Wärme erzeugt werden, dazu ist ein Eichwiderstand von 50 Ω festeingebaut. Die Stärke des Eichstroms kann am Kalibrator zwischen 0,1 [mA] und 100 [mA] gewählt werden. Eine eingebaute Uhr läßt den Strom eine gewünschte Zeitspanne fließen. Dem Wärmeeffekt einer solchen Eichmessung:

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t \quad (95),$$

entspricht die gesamte unter der U_{th} - t -Kurve liegende Fläche, d.h. die Fläche vom Beginn der Eichung bis zu dem Zeit-

punkt, in dem der Wärmefluß aufgehört hat, U_{th} also wieder Null geworden ist.

Das verwendete Kalorimeter ist für die Messung von Sorptionswärmen konzipiert. In solchen Fällen kommt es nur auf die Ermittlung der gesamten Reaktionswärme an. Man verfährt dabei so, wie oben bei der Eichmessung beschrieben wurde: man wartet, bis der Wärmefluß aufgehört hat und berechnet die Wärmetönung durch Vergleich der Gesamtfläche mit einer Eichmessung.

Zur Standardausrüstung des LKB-Mikrokalorimeters gehört auch eine Durchflußmeßzelle. Bei Erreichung des stationären Zustandes ist dann die Thermospannung konstant, so daß die Wärmetönung pro Zeiteinheit leicht zu berechnen ist.

3.6.2.2. Abänderung des Reaktionsgefäßes

Die neben der Durchflußzelle von der Firma LKB-Produkter gelieferte, sog. "batch"-Zelle erwies sich als ungeeignet für die geplanten Untersuchungen, so daß ein neues Reaktionsgefäß angefertigt werden mußte.

Die "batch"-Zelle besteht aus zwei Räumen. Der untere nimmt den einen Reaktionspartner auf; er wird nach Evakuieren durch einen Stempel mit O-Ring gegen den zweiten Raum abgedichtet, der zur Aufnahme des anderen Reaktionspartners (im flüssigen Aggregatzustand) dient. Nach Erreichen des Gleichgewichts im Kalorimeter kann der Stempel mit dem O-Ring von außen her hochgedreht werden, so daß beide Reaktionspartner sich im unteren Raum vereinigen können.

Diese Zelle wurde aus zwei Gründen nicht verwendet: einmal war der Kontakt des aggressiven Reaktionsmediums (einer Mischung aus $K_2Cr_2O_7$ und konz. H_2SO_4) mit dem Material des O-Ringes wegen befürchteter unerwünschter Wärmeeffekte zu ver-

meiden. Zum anderen, und das war der Hauptgrund, erwies es sich als notwendig, das Reaktionsgemisch zu rühren, um einen genügenden Kontakt des Oxidationsmittels mit dem Graphit zu erreichen.

Wenn man nicht rührt, kann der Graphit, besonders wenn er feinteilig ist, nur mit der in seiner unmittelbaren Nachbarschaft, d.h. in den kleinen Zwischenräumen zwischen den Graphitteilchen befindlichen geringen Menge an Chromschwefelsäure reagieren. Die überstehende Säure kann nichts zur Reaktion beitragen, da die Diffusion konzentrierterer Säure in die Zwischenräume zu langsam ist. Der Graphit reagiert also nicht vollständig, was sich in einer geringeren Wärmetönung bemerkbar macht.

Die neue Zelle ist in Abb. 50 vergrößert dargestellt. An die Stelle des Stempels mit O-Ring tritt ein Schliffrohr, das durch Öffnungen im Kalorimeter- und im Thermostatendeckel nach außen reicht. Graphit und Chromschwefelsäure werden durch Öffnen des Schliffes (das Rohr wird von außen gedreht) zur Reaktion gebracht.

Der Wärmeeffekt beim Schlifföffnen, Hineinfließenlassen der Säure in den Reaktionsraum und Schließen der Schliffverbindung wurde in einem Blindversuch ermittelt ($0,155 [J]$) und jeweils von den Meßwerten abgezogen.

Vom Reaktionsraum durch das Schliffrohr nach außen führt der zum Rühren dienende Pt-Draht, der am unteren Ende spiralig aufgerollt ist. Gerührt wird von Hand in einer Auf-Ab-Bewegung; um eine bessere Durchmischung mit Hilfe der Spirale zu erreichen, wird der Draht nach einigen Rührtakten ein Stück weiter um seine Achse gedreht.

40 Rührtakte/min geben bei 10-minütigem Rühren einen Wärmeeffekt von ca. $0,142 [J]$, die Meßwerte wurden entsprechend korrigiert.

3.6.3. Ableitung einer Beziehung zur Bestimmung der "Kinetik" der Wärmetönung

Bei den beschriebenen Untersuchungen kam es nicht auf die Ermittlung einer Gesamt-Reaktionswärme an, zumal die Reaktion sich über Stunden erstreckt, sondern es interessierte die "Kinetik" der Wärmetönung; d.h. für einen gegebenen Zeitpunkt war die bis dahin vom Reaktionsbeginn an freige-wordene Reaktionswärme $Q_R(t)$ zu bestimmen.

Aus der integrierten Fläche der U_{th} -t-Kurve läßt sich jedoch nur die bis zum gegebenen Zeitpunkt an die Umgebung abgege-bene Austauschwärme $Q_A(t)$ ermitteln. Da der Reaktionsblock als Wärmespeicher wirkt, besteht eine Differenz zwischen Q_A und Q_R ; diese Differenz ist der Thermospannung U_{th} und dem Wärmefluß (dQ_A/dt) proportional, wie aus den folgenden Über-legungen hervorgeht:

Bezeichnet man mit C_R die Wärmekapazität und mit T_R die Tem-peratur des Reaktionsblockes, so kann man formulieren:

$$C_R = \frac{dQ}{dT_R} = \frac{dQ_R - dQ_A}{dT_R} \quad (96),$$

da man einerseits eine Wärmezufuhr durch die Reaktionswärme dQ_R , andererseits einen Wärmeabfluß durch Austausch mit der Wärmesenke berücksichtigen muß. Umformung und Integration ergibt:

$$\frac{1}{C_R} \int_{t_0}^t (dQ_R - dQ_A) = \int_{t_0}^t dT_R \quad (97).$$

Die Lösung des Integrals ist: $\frac{1}{C_R} (Q_R - Q_A) = T_R - T_A \quad (98).$

T_A ist die Temperatur des Aluminiumblocks, für den Reaktions-beginn t_0 gilt: $T_R = T_A$, da Gleichgewicht zwischen Wärme-senke und Reaktionsblock bestand.

Q_R stellt die zwischen t_0 und t entstandene Reaktionswärme, den zu ermittelnden Wert, dar; Q_A ist die zwischen t_0 und t

ausgetauschte Wärme, die sich zum Zeitpunkt t am Integrator ablesen läßt. Das Newtonsche Abkühlungsgesetz lautet, auf den vorliegenden Fall angewandt:

Gl.

$$\frac{dQ_A}{dt} = k_A (T_R - T_A) \quad (99); \quad k_A \text{ ist die Konstante für den Wärme-}$$

austausch. Ein Vergleich von Gl. (98) und Gl. (99) ergibt:

$$\frac{1}{C_R} (Q_R - Q_A) = \frac{1}{k_A} (dQ_A/dt) \quad (100).$$

Für die gesuchte Reaktionswärme $Q_R(t)$ resultiert schließlich:

$$Q_R(t) = Q_A(t) + \frac{C_R}{k_A} (dQ_A/dt) \quad (101).$$

Der noch benötigte Konstantenquotient C_R/k_A läßt sich wie folgt durch eine Eichmessung mit Joulescher Wärme ermitteln: Der Eichstrom hört in dem Augenblick zu fließen auf (vergl. Abb. 51), in dem die Thermospannung u_{th} ihren Höhepunkt erreicht hat (Zeitpunkt t_{max} ; Thermospannung = $u_{th}(t_{max})$). Es gilt also:

$$q_R(t_{max}) = q_A(\text{gesamt}) = q_R(\text{gesamt}) \quad (102),$$

denn in diesem Zeitpunkt ist gerade die gesamte Stromwärme freigeworden (die bei der Eichung mit Joulescher Wärme auftretenden Größen sind zur Unterscheidung mit kleinen Buchstaben bezeichnet: q_A , q_R und u_{th} ; $q_A(\text{gesamt})$ bedeutet die bei Ende des Austauschs insgesamt in die Wärmequelle geflossene Energie). Zur Zeit t_{max} gilt bei Anwendung von Gl. (101) auf die Eichmessung:

$$q_R(t_{max}) = q_A(\text{gesamt}) = q_A(t_{max}) + (C_R/k_A)(dq_A/dt)_{t_{max}} \quad (103).$$

Für den Konstantenquotienten ergibt sich demnach:

$$C_R/k_A = [q_A (\text{gesamt}) - q_A (t_{\max})] / (dq_A/dt)_{t_{\max}} \quad (104).$$

Da Thermospannung und Wärmefluß einander proportional sind, genügt es bei der Berechnung von C_R/k_A , anstelle des Ausdrucks $(dq_A/dt)_{t_{\max}}$ die Thermospannung $u_{th} (t_{\max})$ in den Nenner von Gl. (104) zu setzen. Die Umrechnungsfaktoren kürzen sich weg, wenn man bei der Berechnung der Werte für Q_R nach Gl. (101) sowohl $u_{th} (t_{\max})$ als auch $U_{th} (t)$ in der gleichen Maßeinheit (Skalenteile der registrierten Kurve) einsetzt.

Kombiniert man Gl. (101) und (104) und beachtet das eben gesagte, so erhält man für die Berechnung der Reaktionswärme folgende Gleichung:

$$Q_R = Q_A + \frac{q_A (\text{gesamt}) - q_A (t_{\max})}{u_{th} (t_{\max})} U_{th} \quad (105).$$

Die Größen $q_A (\text{gesamt})$, $q_A (t_{\max})$ und $u_{th} (t_{\max})$ sind einer Eichkurve mit Joulescher Wärme zu entnehmen.

Setzt man für die Größen Q_A und q_A als Maßeinheit die im jeweiligen Zeitpunkt abgelesenen Skalenteile des Integrators ein, so erhält man auch Q_R in der gleichen Einheit und kann daraus durch Vergleich mit der Eichmessung die Wärmetönung berechnen.

Abb. 51 zeigt an einem Beispiel die praktische Erprobung der oben abgeleiteten Beziehung. Man sieht, daß die nach Gl. (105) berechneten Werte für die "Reaktionsenergie" $Q_R (t) \equiv q_R (t)$ (Joulesche Energie im gewählten Beispiel) den Erwartungen sehr gut entsprechen. Sie steigen, solange der Strom fließt, der konstanten Stromstärke entsprechend linear an und bleiben dann konstant, während der Meßwert $Q_A (t) \equiv q_A (t)$ bis zur

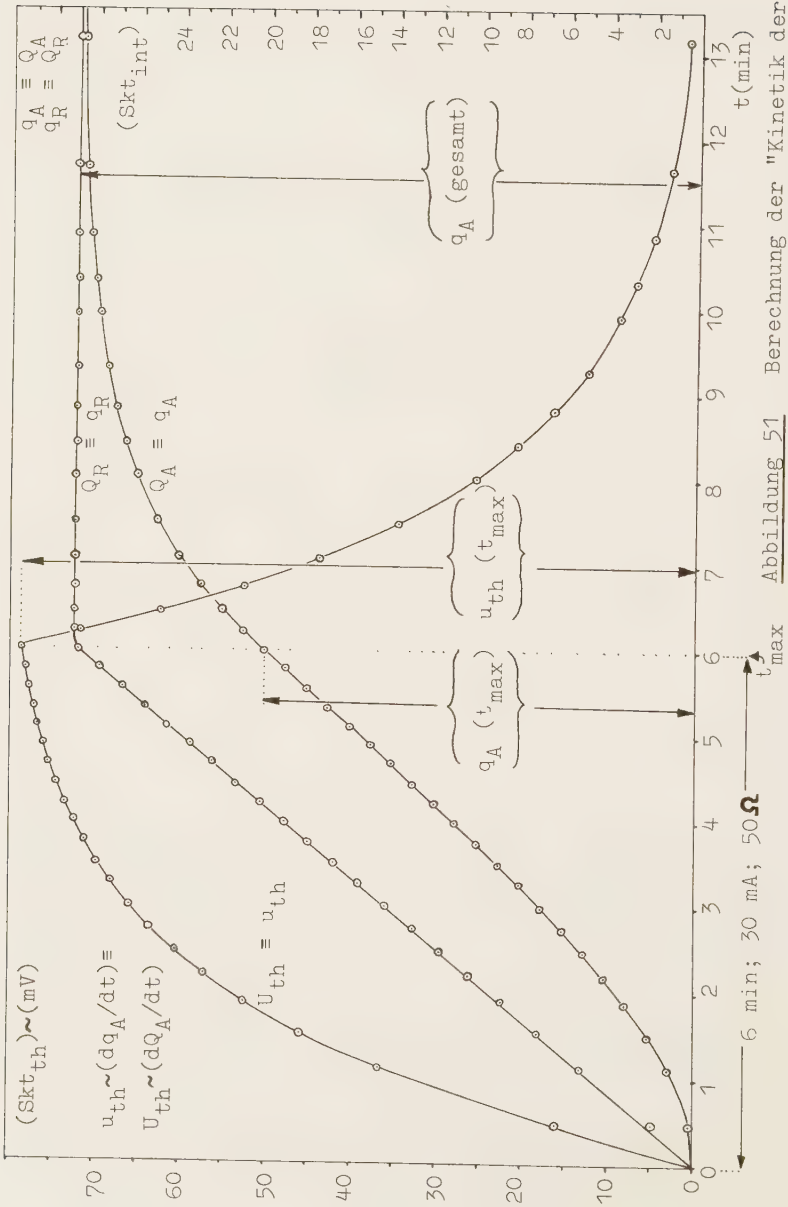


Abbildung 51 Berechnung der "Kinetik der Wärmetönung" am Beispiel einer Eichmessung

Beendigung des Wärmeaustausches noch anwächst. Da die Kurve gleichzeitig als Eichkurve herangezogen wird, sind hier Q_R und q_R sowie U_{th} und u_{th} identisch.

G1. (105) lautet für das gewählte Beispiel (in eckigen Klammern die Dimensionen, wobei $[Skt_{int}]$: Skalenteile des Integrators und $[Skt_{th}]$: Skalenteile der Thermospannung = = der Meßkurve bedeutet):

$$Q_R [Skt_{int}] = Q_A [Skt_{int}] + \frac{(28,87 - 20,18)}{78,8} \frac{[Skt_{int}]}{[Skt_{th}]} U_{th} [Skt_{th}] =$$

$$= Q_A [Skt_{int}] + 0,1103 \cdot U_{th} \left[\frac{Skt_{int}}{Skt_{th}} Skt_{th} \right] \quad (106).$$

3.6.4. Ausführung der Messungen

Nach Einwaage der Graphitprobe (30 [mg] bis 70 [mg]) in den unteren Teil des Reaktionsgefäßes wird der Schliff geschlossen durch Aufsetzen des Schliffrohres mit dem Pt-Draht. In den dabei entstehenden oberen Raum des Reaktionsgefäßes wird ca. 1 [ml] Dichromat-Schwefelsäure-Gemisch mit einer Milliliter-Spritze eingefüllt. Die Oxidationslösung wird, wie im Abschnitt 3.5. beschrieben, aus 400 [g] fein zerriebenem Kaliumdichromat und 1 [l] konz. Schwefelsäure bereitet. Nach Abgießen der überstehenden Chromschwefelsäure wird der bei längerem Stehenlassen des Gemisches entstehende gelbbraune Schlamm verwendet.

Dann wird das Reaktionsgefäß mit einem durchlöcherten Schnappdeckel abgedeckt, in die Bohrung des Reaktionsblocks eingeführt und in der Halterung befestigt. Etwas schwierig ist das "Durchfädeln" des Schliffrohres durch die Löcher in den zwei Deckeln.

Vor Beginn des Versuches muß der Thermostat schon mindestens

24 [h] eingelaufen sein. Ist dies der Fall, so muß man noch etwa 1 [h] warten, bis sich im Kalorimeter das Temperaturgleichgewicht wieder eingestellt hat, das durch die Installation des Reaktionsgefäßes gestört worden ist.

Das Gleichgewicht hat sich eingestellt, sobald bei höherer Empfindlichkeit des im Gerät eingebauten Millivoltmeters (etwa bei 3 Mikrovolt Vollausschlag) keine Änderung der Thermospannung mehr registriert wird. Nach Korrektur der Schreibfeder des Kompensationsschreibers auf die Null-Linie wird eine dem zu erwartenden Wärmeeffekt angepaßte Empfindlichkeit des Millivoltmeters gewählt (3 [mV] Vollausschlag waren bei den verwendeten Einwaagen angemessen) und eine Eichmessung durchgeführt, wie oben schon beschrieben wurde. Gewöhnlich wurden 30 [mA] und 360 [sec] am Kalibrator für den Eichstrom eingestellt.

Ist die Eichung beendet (Thermospannung wieder auf Null), so kann mit der Messung der Wärmetönung begonnen werden durch Öffnen des Schliffes und Beginnen der Rührbewegung.

3.6.5. Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse

Aus der registrierten Thermospannung (Ordinatenwerte des Kompensationsschreibers) und der ausgetauschten Wärme (Fläche unter der U_{th} -t-Kurve, durch den Integrator registriert) wurde nach Gl. (105) die Wärmetönung $Q_R(t)$ als Funktion der Zeit berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 52 bis 59 auf 1 Mol (12,011 [g]) Kohlenstoff Einwaage umgerechnet dargestellt.

Die Auswertung nach Gl. (105) beruht auf der Annahme, daß die Wärmekapazität des Reaktionsblockes (C_R) und die Wärmeübergangskonstante (k_A) sich gegenüber der Eichmessung nicht geändert haben. Die Entstehung des Reaktionsproduktes CO_2 , besonders aber die veränderte Position der Chromschwefelsäure (die sich während der Reaktion im u n t e r e n Teil

des Reaktionsgefäßes befindet) gegenüber der Eichmessung (Lage oberhalb des Schliffes) könnten hier Anlaß zu Bedenken bieten.

Zur Überprüfung wurden deshalb in einigen Fällen während des Reaktionsablaufes Eichmessungen eingeschaltet (Abb. 52, 54 und 58). Zieht man die von diesen Eichvorgängen herrührenden Jouleschen Wärmeeffekte von den Kurven ab, die nach Gl. (105) unter Zuhilfenahme der v o r der Reaktion liegenden Eichmessung berechnet wurden, so ergibt sich kaum eine Unstetigkeit im so korrigierten Kurvenverlauf. Auch in Abb. 54 ist die Abweichung in dem Zeitraum, in dem der Eichstrom fließt, nicht als schwerwiegend anzusehen, wenn man den von der Oxidation herrührenden geringen Kurvenanstieg mit dem Jouleschen Wärmeeffekt vergleicht (Abb. 54, S. 170).

Dieser wäre im Diagramm (Abb. 54) anzusetzen mit

$$[(0,0302 \cdot 50 \cdot 360 \cdot 12,011)/0,0491 = 3,963 \cdot 10^3] \text{ [J/mol] } ^\circ\text{C} \quad (107).$$

Der Joulesche Wärmeeffekt wurde ja gemeinsam mit der Reaktionswärme auf ein Mol umgerechnet, er muß also auch in dieser Form wieder abgezogen werden.

Bei der in Abb. 52 dargestellten Messung wurde zwecks genauerer Untersuchung in dem Bereich, in dem die Wärmetönung nur noch langsam zunahm, die Schreiberempfindlichkeit auf das Zehnfache erhöht. Bei der Auswertung wurden dann die abgelesenen Werte für U_{th} und Flächenintegration nur zu einem 1/10 angesetzt bei unveränderter Anwendung der mit geringerer Empfindlichkeit gefahrenen Eichkurve v o r der Reaktion.

Wie Abb. 52 zeigt, ergeben sich bei der Korrektur keine wesentlichen Abweichungen von einem stetigen Kurvenverlauf. Die Joulesche Wärme wurde im höheren Empfindlichkeitsbereich eingeschaltet.

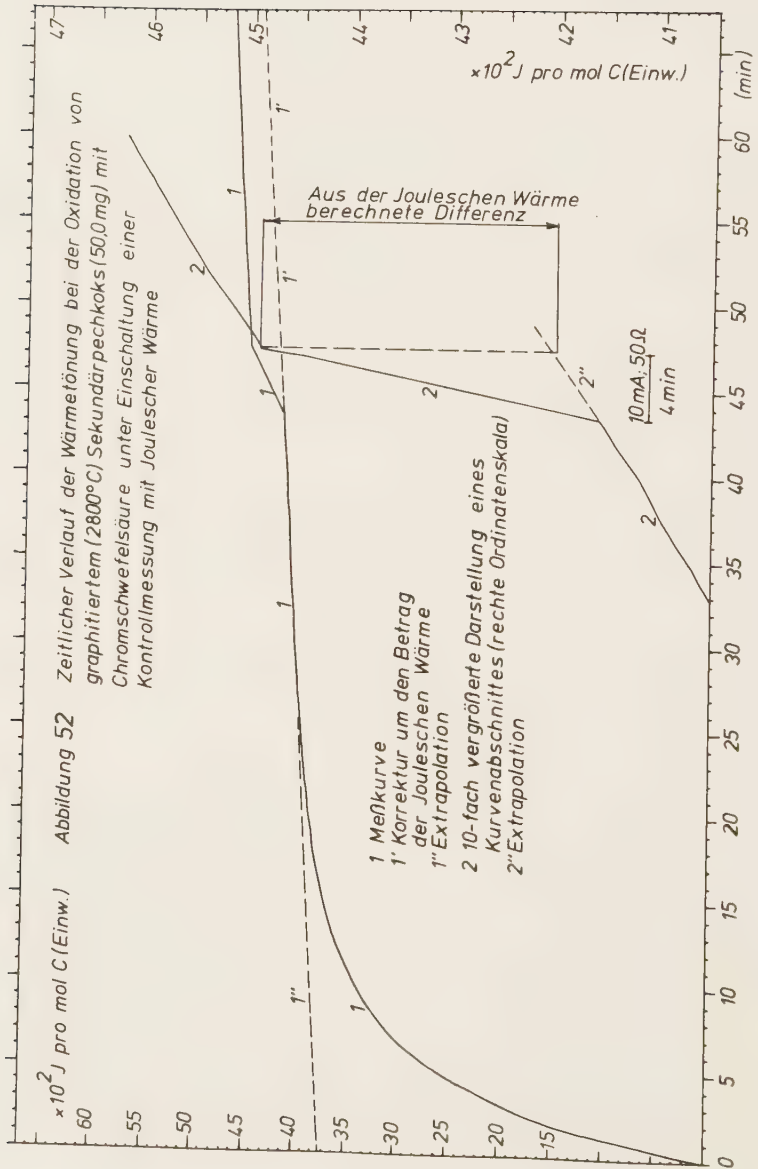


Tabelle 26 Wärmetönung und Wärmeentwicklungsrate bei der Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure (25°C; 20 [min] und 50 [min] nach Reaktionsbeginn; Einwaage in [mol] C)

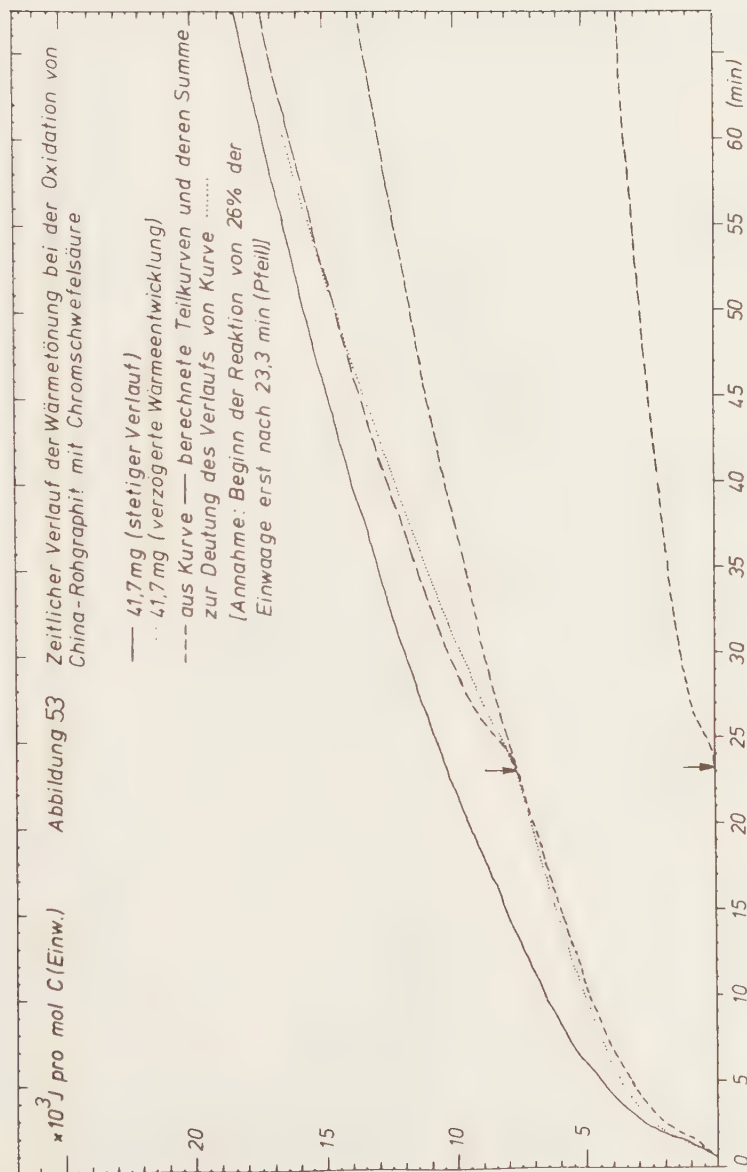
Graphit	Wärmetönung [kJ/Einwaage]		Wärmeentwicklungsrate [J/(min Einwaage)]	
	20 [min]	50 [min]	20 [min]	50 [min]
Madagascar-Scale	3,12	3,24	8,37	3,41
China-Großflocke	3,16	3,27	4,16	4,65
Kropfmühl-Flinze	3,18	3,50	8,67	11,18
Spheron I (3000°C)	1,419		20,1	
Eponit (2700°C)	3,55	4,01	18,00	13,02
ÖSSR-Rohgraphit	3,2		10,93	
Sekundärrechkoke (2800°C)	3,25	4,24	23,0	12,27
Kropfmühl AF	3,39	4,33	26,7	37,9
Kropfmühl 3000°C	3,99	4,83	32,2	29,1
Ceylon-Stück- graphit "needles"	4,00	4,76	31,7	22,3
Ceylon-Stück- graphit "soft"	3,34	5,17	49,8	37,2
Weinberg- Rohgraphit	5,51	6,10	130,7	122,9
Trieben- Rohgraphit	3,37	13,30	103,2	103,8
Kaisersberg- Rohgraphit	8,37	11,24	200,0	194,3
China-Rohgraphit	2,42	11,54	21,3,4	16,3,1
Mexico- Stückgraphit	2,36	11,1	207,2	111,7

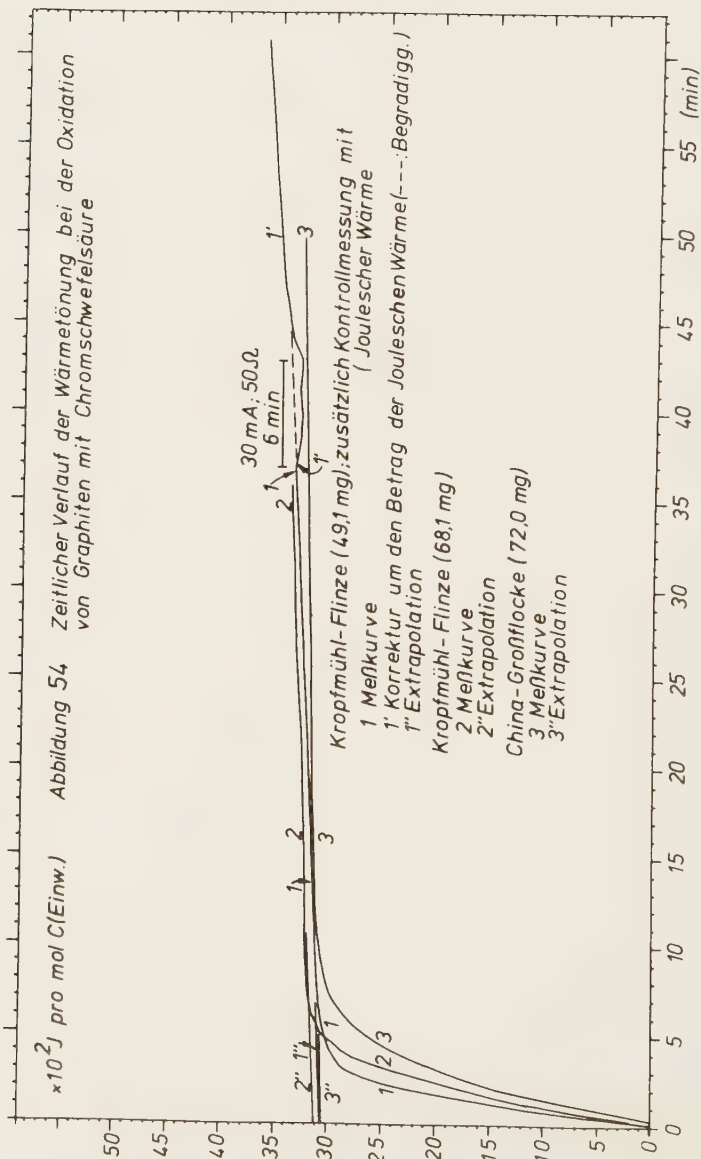
Bei der Untersuchung von China-Rohgraphit trat 23,3 [min] nach Reaktionsbeginn plötzlich ein Knick in der Wärmetönungskurve auf. Eine Wiederholung mit gleicher Einwaage führte zu stetigem Kurvenverlauf. Ein Vergleich der beiden Kurven erbrachte, daß im Knickpunkt nur 75 % der Wärmetönung der stetigen Kurve erreicht worden waren. Die Unregelmäßigkeit wurde so gedeutet, daß 25 % der Einwaage bis zum Eintreten des Knickpunktes in einer unzugänglichen "Tasche" sich der Reaktion entzogen hatten und erst nach 23,3 [min] anfangen zu reagieren.

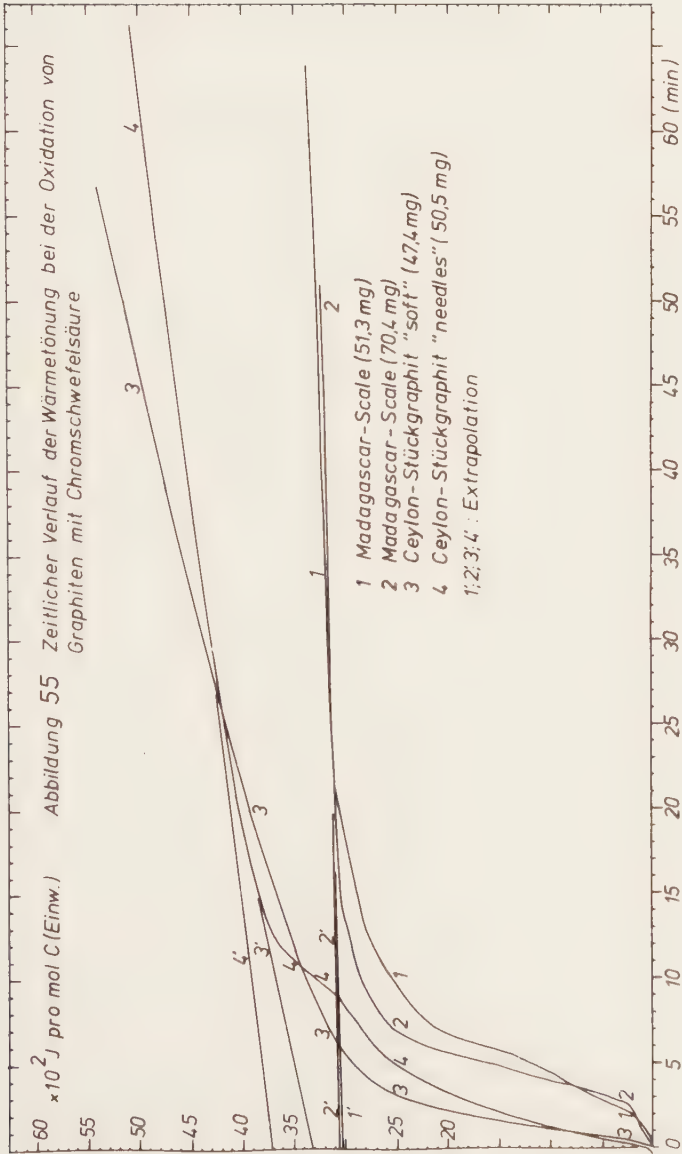
Zur Überprüfung dieser Annahme wurden die Wärmetönungen für 75 % und 25 % der Einwaage (unter Zuhilfenahme der Meßwerte der stetig verlaufenen Kurve) berechnet und beide Teilkurven nach Versetzung um 23,3 min addiert. Das Ergebnis ist in Abb. 53 dargestellt; der Knickpunkt läßt sich recht gut mit der obigen Deutung erklären.

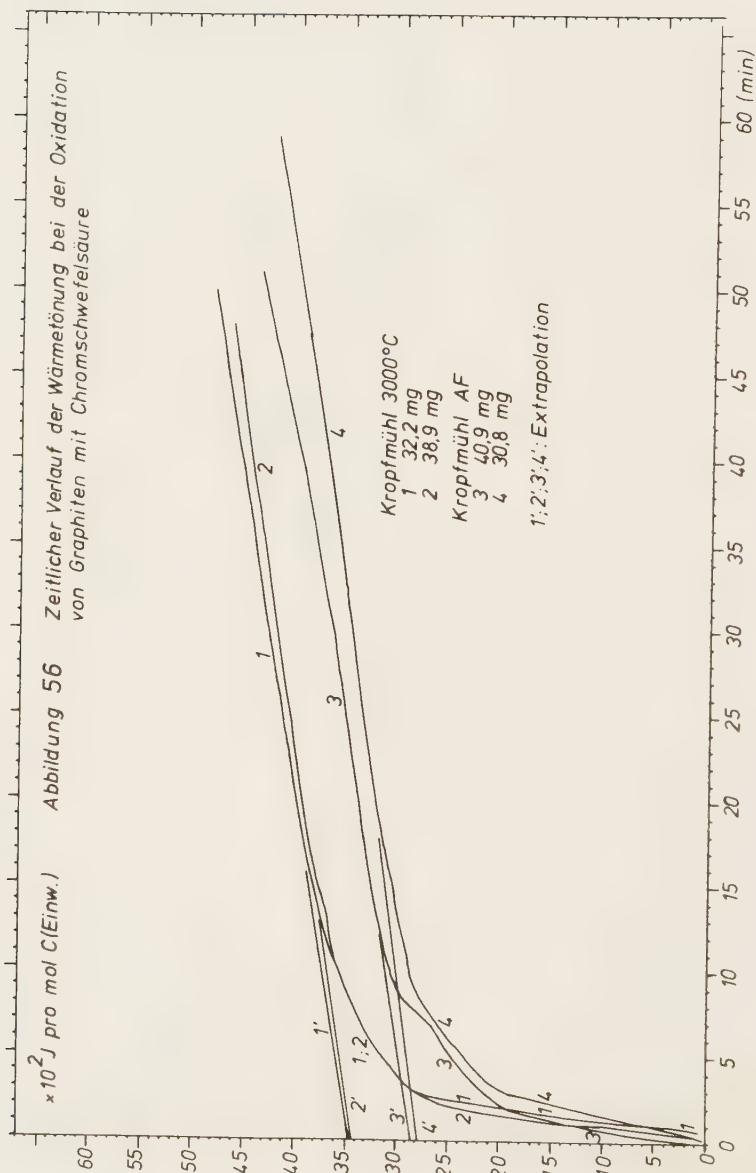
Tabelle 26 gibt für zwei ausgewählte Reaktionszeiten einen Überblick über die Unterschiede in der Wärmetönung und der Geschwindigkeit der Wärmeentwicklung bei den untersuchten Graphiten. Aus der Tabelle geht hervor, daß die beiden genannten Größen ihre kleinsten Werte für die sehr gut kristallisierten Flockengraphite annehmen. Ihre größten Werte erreichen sie für die (im Handel als "amorph" bezeichneten) sogenannten Rohgraphite.

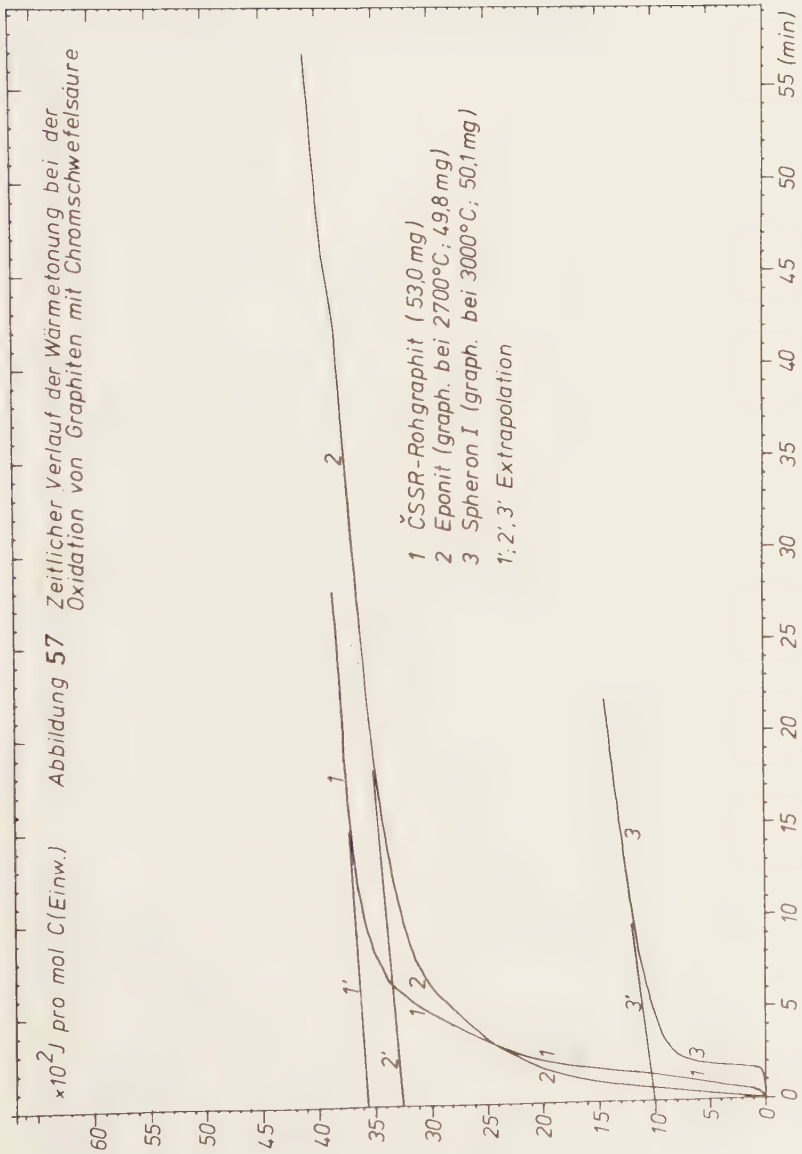
Der Verlauf der Wärmetönungskurve läßt bei den meisten Graphiten deutlich erkennen, daß die Reaktionswärmen von zwei Teilreaktionen überlagert sind. Der eine Beitrag stammt von einer Langzeitreaktion, die identisch ist mit der in Abschnitt 3.5. behandelten Oxidation zu CO_2 . Der andere Vorgang findet einen frühen Abschluß und ist wohl zumindest bei den Flockengraphiten identisch mit der Bildung des Graphit-Bisulfats.

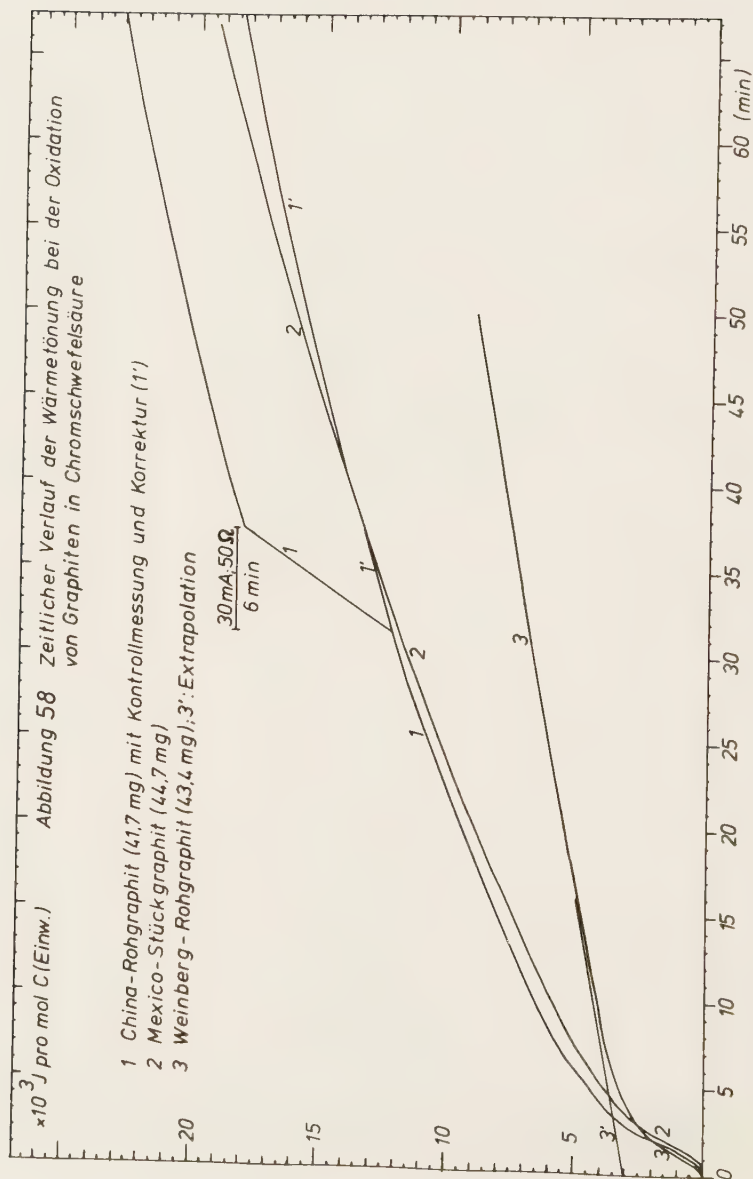


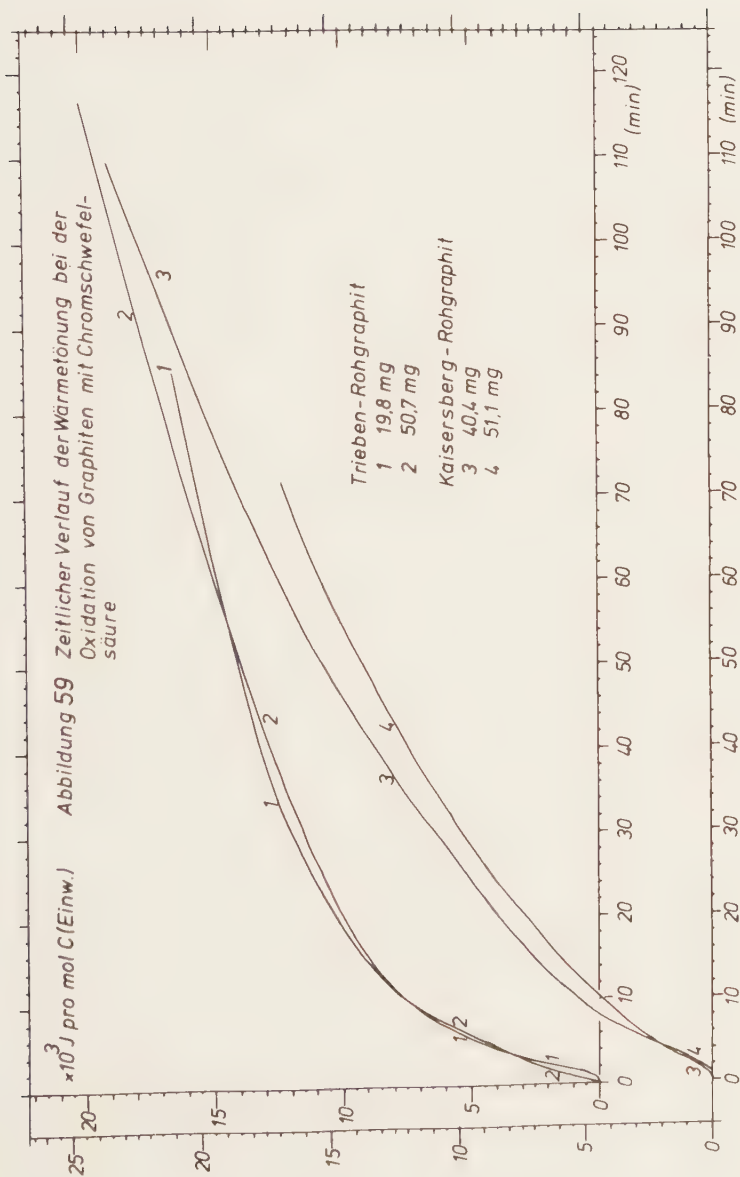












Die Wärmetönung der Anfangsreaktion wurde durch Subtraktion der Beiträge ermittelt, die von der Oxidation zu CO_2 stammen. Diese "Sockelbeträge" $Q_{\text{R-CO}_2}$ sind, auf eine Einwaage von 1 Mol Kohlenstoff umgerechnet, in Tabelle 27 zusammengefaßt.

Die Werte für $Q_{\text{R-CO}_2}$ wurden z.T. durch Extrapolation der annähernd linearen Kurvenabschnitte zum Reaktionsbeginn hin bestimmt unter der Annahme, daß in diesen späteren Reaktionsabschnitten nur noch die CO_2 -Entwicklung etwas zur Erhöhung der Reaktionswärme beiträgt. Der Beginn des linearen Kurvenabschnittes wäre dann zugleich identisch mit der Beendigung der Anfangsreaktion.

In diesem Verfahren steckt noch eine weitere Annahme, nämlich daß die CO_2 -Entwicklung von Anfang an linear verläuft. In dieser Annahme steckt eine gewisse Fehlerquelle, zumal aus Abschnitt 3.5. bekannt ist, daß sich die CO_2 -Entwicklungsrate zunächst beschleunigt, um erst nach Erreichen eines Maximums wieder abzusinken.

Zur Ermittlung von $Q_{\text{R-CO}_2}$ wurde deshalb noch ein anderes Verfahren gewählt, das auf dem Vergleich der Kinetik von Wärmetönung und CO_2 -Entwicklung beruht.

Tabelle 27 Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure bei 25°C; Q_{R-CO_2} = Sockelbetrag der Wärmetönung nach Abzug des Anteils für die Bildung von CO_2 ; in Klammern: Zeit ab Reaktionsbeginn bis zur Vollendung der Q_{R-CO_2} entsprechenden Reaktion(en) [min]; Einwaage in [mol] C

Graphit	Q_{R-CO_2}	
	[kJ/Einwaage] Extrapoliert	[kJ/Einwaage] Berechnet (siehe Tabelle 28)
Madagascar-Scale	3,04 (24)	3,00
China-Großflocke	3,06 (13)	
Kropfmühl-Flinze	3,08 (10)	
Spheron I (3000°C)	1,005 (11)	
Eponit (2700°C)	3,27 (19)	
ÖBBR-Rohrgraphit	3,56 (18)	
Sekundärpechkoze (2800°C)	3,73 (26)	
Kropfmühl AF	2,85 (17)	3,21
Kropfmühl 3000°C	3,43 (23)	4,10
Ceylon-Stückgraphit "needles"	3,73 (32)	3,56
Ceylon-Stückgraphit "soft"	3,31 (35)	
Weinberg-Rohgraphit	3,10 (20)	
Trieben-Rohgraphit	nicht bestimmbar	10,9 (ca.60)
Kaisersberg-Rohgraphit	nicht bestimmbar	11,8 (ca.90)

3.6.6. Vergleich der Kinetik von Wärmetönung und CO_2 -Entwicklung bei der Reaktion von Graphiten mit Chromschwefelsäure bei 25°C

Vergleicht man zu einem Zeitpunkt, in dem die Anfangsreaktion als beendet gelten kann, die relative Geschwindigkeit der CO_2 -Entwicklung R_{CO_2} (in $[\text{mol}/(\text{Einwaage} \cdot \text{min})]$; Einwaage in $[\text{mol}]$ Graphit; R_{CO_2} bei 25°C aus Abb. 45) mit der relativen, d.h. auf die Graphiteinwaage bezogenen Rate der Wärmeentwicklung R_W bei 25°C (in $[\text{J}/(\text{Einwaage} \cdot \text{min})]$; Einwaage ebenfalls in $[\text{mol}]$ Graphit), so gilt für die molare Reaktionswärme der Oxidation zu Graphit $\bar{Q}_{\text{CO}_2}$:

$$\bar{Q}_{\text{CO}_2} = R_W / R_{\text{CO}_2} \quad (\bar{Q}_{\text{CO}_2} \text{ in } [\text{J/mol CO}_2]) \quad (108).$$

Ist bis zum gegebenen Zeitpunkt die relative CO_2 -Menge M_{CO_2} (in $[\text{mol CO}_2/\text{Einwaage}]$; Einwaage in $[\text{mol}]$ Graphit) entstanden und nimmt man für $\bar{Q}_{\text{CO}_2}$ einen bis dahin konstanten Wert an, so stellt

$$Q_{\text{CO}_2} = \bar{Q}_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CO}_2} \quad (109)$$

(Q_{CO_2} in $[\text{J}/\text{Einwaage}]$; Einwaage in $[\text{mol}]$ Graphit) diejenige relative Wärmemenge dar, die bis zu diesem Zeitpunkt insgesamt durch Oxidation zu CO_2 freigesetzt worden ist.

Zieht man schließlich Q_{CO_2} von der gesamten relativen Wärmetönung Q_R (in $[\text{J}/\text{Einwaage}]$) ab, so erhält man den gewünschten Sockelbetrag $Q_{R-\text{CO}_2}$ (in $[\text{J}/\text{Einwaage}]$), d.h. die relative Wärmetönung für die $2.$ Anfangsreaktion:

$$Q_{R-\text{CO}_2} = Q_R - Q_{\text{CO}_2} \quad (110).$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 zusammengefaßt. Die so berechneten Werte für $Q_{R-\text{CO}_2}$ sind den extrapolierten in Tabelle 27 gegenübergestellt.

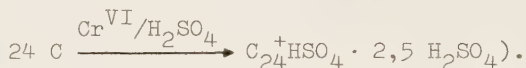
Tabelle 28 Vergleich der Kinetik der Wärmetönung und der CO_2 -Entwicklung (siehe Abb. 45, S. 145) bei der Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure bei 25°C (Einwaage in [mol] Graphit)

t = Zeit nach Reaktionsbeginn [min]
 R_W = Relative Rate der Wärmeentwicklung bei t [$\text{J}/(\text{Einwaage} \cdot \text{min})$]
 R_{CO_2} = Relative Rate der CO_2 -Entwicklung bei t [$\text{mol CO}_2/(\text{Einwaage} \cdot \text{min})$]
 Q_{CO_2} = R_W/R_{CO_2} = Molare Reaktionswärme der CO_2 -Entwicklung [J/mol CO_2]
 M_{CO_2} = Bis zum Zeitpunkt t entstandene CO_2 -Menge [$\text{mol CO}_2/\text{Einwaage}$]
 Q_{CO_2} = $Q_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2}$ = Relative Wärmetönung für die Bildung von CO_2
 Q_R = Q_{CO_2} bis zum Zeitpunkt t [$\text{J}/\text{Einwaage}$]
 $Q_{R-\text{CO}_2}$ = Gesamte relative Wärmetönung bis zum Zeitpunkt t [$\text{J}/\text{Einwaage}$]
 $Q_{R-\text{CO}_2}$ = $Q_R - Q_{\text{CO}_2}$ = Sockelbetrag der relativen Wärmetönung nach Abzug des Anteils für die Bildung von CO_2 [$\text{J}/\text{Einwaage}$]

Graphit (t [min])	$R_W/R_{\text{CO}_2} = Q_{\text{CO}_2}$ [J/mol] CO_2	$Q_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} = Q_{\text{CO}_2}$ [J/Einwaage]	$Q_R - Q_{\text{CO}_2} = Q_{R-\text{CO}_2}$ [J/Einwaage]
Madagascar-Scale (64)	$7,4/0,000020 =$ $= 370 \cdot 10^3$	$370 \cdot 10^3 \cdot 0,001 =$ $= 370$	$370 - 370 =$ $= 3,00 \cdot 10^3$
Propfmühl AF (59)	$31,0/0,00018 =$ $= 170 \cdot 10^3$	$170 \cdot 10^3 \cdot 0,006 =$ $= 1020$	$4230 - 1020 =$ $= 3,21 \cdot 10^3$
Kropfmühl 5000 ⁰ (56)	$27,0/0,00015 =$ $= 180 \cdot 10^3$	$180 \cdot 10^3 \cdot 0,004 =$ $= 720$	$4820 - 720 =$ $= 4,10 \cdot 10^3$
Devon-Stückgraphit "needles" (56)	$20,0/0,000065 =$ $= 310 \cdot 10^3$	$310 \cdot 10^3 \cdot 0,005 =$ $= 1550$	$5110 - 1550 =$ $= 3,56 \cdot 10^3$
Trieben-Pönggraphit (117)	$85,0/0,00043 =$ $= 200 \cdot 10^3$	$200 \cdot 10^3 \cdot 0,046 =$ $= 9200$	$20100 - 9200 =$ $= 10,90 \cdot 10^3$
Kaisersberg- Rohrgraphit (170)	$126,0/0,00043 =$ $= 290 \cdot 10^3$	$290 \cdot 10^3 \cdot 0,040 =$ $= 11600$	$23400 - 11600 =$ $= 11,8 \cdot 10^3$

3.6.7. Fortsetzung der Diskussion

Alle Flockengraphite weisen für die Anfangsreaktion praktisch identische Wärmetönungen auf, was den Schluß nahelegt, daß es sich um die Bildung der Einlagerungsverbindung handelt. Aus dem Durchschnittswert, 3,06 [kJ/Einwaage] (Einwaage in [mol] C), ergibt sich unter dieser Annahme die molare Reaktionswärme für die Bildung des Graphitbisulfats der 1. Stufe aus gut kristallisiertem Graphit und Chromschwefelsäure ($K_2Cr_2O_7$ + konz. H_2SO_4) zu $-\Delta H = (24 \cdot 3,06 = 73,4)$ [kJ/mol] (bezogen auf den Formelumsatz



Die geringen Unterschiede in der CO_2 -Entwicklungsrate bei den Flockengraphiten sind aus Tabelle 26 ersichtlich (siehe Wärmeentwicklungsrate nach 50 [min]). Die Bildung der Einlagerungsverbindung ist nach 10 [min] bis 24 [min] abgeschlossen. Die erheblich längere Anlaufzeit bei der CO_2 -Bildung (Abschnitt 3.5.) beruht demnach nicht auf der Bildung der Einlagerungsverbindung. Auch die blaue Farbe der 1. Stufe der Einlagerungsverbindung läßt sich bei den Flockengraphiten schon nach ca. 10 [min] beobachten.

Die Wärmetönung für die Anfangsreaktion nimmt bei den weniger gut kristallisierten Graphiten im Vergleich zu den Flockengraphiten z.T. deutlich verschiedene Werte an, so daß man annehmen muß, daß auch andere Vorgänge eine Rolle spielen, soweit es überhaupt noch zur Bildung der Einlagerungsverbindung kommt.

Die Feinmahlung des Flockengraphits Kropfmühl-Flinze zu Kropfmühl AF führt zu einer Erhöhung der Wärmetönung von 3,06 [kJ/mol] C auf 3,21 [kJ/mol] C. Werden die durch das Mahlen entstandenen Störstellen durch Tempern bei 3000°C (Kropfmühl 3000°C) wieder teilweise ausgeheilt, so führt das zu einer weiteren Vergrößerung von Q_{R-CO_2} auf 4,10 [kJ/mol] C.

Dieses Ergebnis läßt sich möglicherweise so deuten, daß die Störstellen bei Kropfmühl AF und Kropfmühl 3000°C zur Entstehung neuer oxidischer Spezies im Kristallgitter vom Typ der Oberflächenoxide (92, 93) Anlaß geben, wobei zumindest Kropfmühl AF nicht mehr vollständig zur Einlagerungsverbindung umgesetzt wird.

Möglicherweise ist das Plus an Wärmetönung auch auf die Vergasung eines Teils des Kohlenstoffes innerhalb kurzer Zeit zurückzuführen. Die dabei entstehende CO₂-Menge wäre aufgrund der relativen Höhe der damit verbundenen Wärmetönung im Vergleich mit der Wärmetönung für die Bildung der Einlagerungsverbindung zu klein, um bei der Bestimmung der Kinetik der CO₂-Entwicklung entdeckt zu werden ($-1/24 \Delta H (24 \text{ C} \rightarrow \text{C}_{24}^+ \dots) = 3,06 \text{ [kJ/mol] C}$; $-\Delta H (\text{C} \rightarrow \text{CO}_2) = 170 \text{ [kJ/mol] C}$ für Kropfmühl AF und 180 [kJ/mol] C für Kropfmühl 3000°C, wenn man von den Werten der Tabelle 28 ausgeht; die Differenz (4,10 - 3,06 = 1,04) [kJ/mol] bei Kropfmühl 3000°C würde z.B., wenn man sie zur Gänze in dem genannten Sinne interpretiert, einem Umsatz von 0,6 % der Einwaage zu CO₂ entsprechen).

Nach der Temperung zu Kropfmühl 3000°C entsteht wieder mehr Graphitbisulfat, wobei der dadurch entstandene Zuwachs an Reaktionswärme den Verlust überwiegt, der dadurch verursacht wird, daß sich infolge der durch das Tempern beseitigten Kristallbaufehler weniger "Störstellenoxide" ausbilden können oder daß deshalb weniger CO₂ in einer Sofortreaktion freigesetzt wird.

Die Erhöhung des "Sockelbetrages" für den noch recht gut kristallisierten Ceylon-Stückgraphit "needles" auf 3,56 [kJ/mol] C gegenüber 3,06 [kJ/mol] C bei den Flockengraphiten dürfte mit der ca. zehnmal so hohen Oberfläche zusammenhängen; der Zuwachs ist bezüglich neuer oxidischer Gruppen (oder einer schnellen Reaktion zu CO₂ bei Beginn der Reaktion) geringer anzusetzen als bei den eben behandelten Graphiten, da die Bildung der Einlagerungsverbindung kaum beeinträchtigt sein dürf-

te (man vergleiche z.B. die Potentialkurve, die bei Ceylon-Stückgraphit "needles" noch recht gut strukturiert ist).

Auffällig ist der niedrige Wert für Spheron I (3000°C), der demnach trotz seiner großen spezifischen Oberfläche in viel geringerem Maße angegriffen wird.

Relativ niedrig liegt $Q_{\text{R-CO}_2}$ mit $3,10 \text{ [kJ/mol] C}$ (extrapoliert) beim Weinberg-Rohgraphit, der nur aufgrund seiner recht hohen CO_2 -Entwicklungsrate zur Gruppe der in der Kurzbezeichnung Rohgraphite genannten erdigen, sogenannten "amorphen" Graphite paßt (siehe auch Abschnitt 3.1. zum Weinberg-Rohgraphit).

Die "Rohgraphite" selbst weisen nicht nur sehr hohe CO_2 -Entwicklungsraten auf, sondern liegen auch mit $Q_{\text{R-CO}_2}$ -Werten zwischen 11 [kJ/mol] C und 12 [kJ/mol] C sehr weit über den Reaktionswärmen der Einlagerungsverbindung. Die Zeit bis zur Beendigung der Reaktion zur "Anfangsverbindung" liegt mit 60 [min] bis 90 [min] weit über der entsprechenden Zeitdauer (10 [min] bis 35 [min] , extrapoliert) für die anderen Graphite. Vielleicht dauert die Bildung des Bisulfats bei diesen relativ stark gestörten Graphiten länger, weil erst hemmende Stellen am Rand wegoxidiert werden müssen.

Interessant ist der Vergleich der molaren Reaktionswärmen für die Oxidation zu CO_2 ($\bar{Q}_{\text{CO}_2} = -\Delta H (\text{C} \rightarrow \text{CO}_2)$; Tabelle 28).

Diese Größen weichen für die untersuchten Graphite ziemlich stark voneinander ab: Die Extremwerte sind 170 [kJ/mol] für Kropfmühl AF und 370 [kJ/mol] für Madagascar-Scale. Es fällt auf, daß nach diesen Ergebnissen die Flockengraphite eine negativere Reaktionsenthalpie hätten als die gestörten Graphitproben. Die wegzuoxidierenden C-Atome hätten demnach bei den besser kristallisierten Graphiten einen höheren Energieinhalt, was etwas verwundert. Man muß jedoch berücksichtigen, daß R_{W} und R_{CO_2} nicht sehr genau bestimmt werden können.

3.7. Bestimmung der Einlagerungsisothermen von HNO_3 in zwei Graphite

3.7.1. Versuchsanordnung und Ausführung der Messungen

Nachstehend werden Meßreihen beschrieben, bei denen zwei verschiedene Graphitproben zum Graphitnitrat (2. Stufe) umgesetzt wurden.

Die Versuche lehnen sich an eine von Ubbelohde (99) beschriebene Anordnung an:

Die Gewichtszunahme der in einem Quarzschälchen befindlichen Proben wird durch Beobachtung der Ausdehnung einer Quarzfeder mittels eines Kathetometers festgestellt. Die Probe ist von HNO_3 -Dampf umgeben, dessen Partialdruck durch Konzentrationsänderung der mit dem Dampf ins Gleichgewicht zu bringenden Salpetersäure variiert wird.

Die Gewichtszunahme wird dann in Abhängigkeit vom jeweiligen HNO_3 -Partialdruck isotherm gemessen. Die Versuche führen bis zur 2. Stufe, $\text{C}_{48}^+ \text{NO}_3^- \cdot 3 \text{HNO}_3$, die 1. Stufe kann nur durch Sättigung der Salpetersäure mit N_2O_5 erreicht werden. Aus den Isothermen von Ubbelohde geht hervor, daß die am perfekten kristallisierten Graphite die kleinste Schwelle für das Einsetzen der Graphitnitratbildung haben.

Die Methode von Ubbelohde (99) wurde dahingehend verändert, daß stets rauchende (ca. 100-%ige) Salpetersäure verwendet wurde. Der Partialdruck p_{HNO_3} über der Säure wurde mittels einer Änderung der Säuretemperatur variiert (siehe Abb. 60).

Die Temperatur der Probe betrug immer 27°C , d.h. es wurden die Isothermen gemessen; die Quarzfeder wurde auf eine etwas höhere Temperatur (32°C) gebracht, um eine Kondensation von HNO_3 an die Feder zu verhindern.

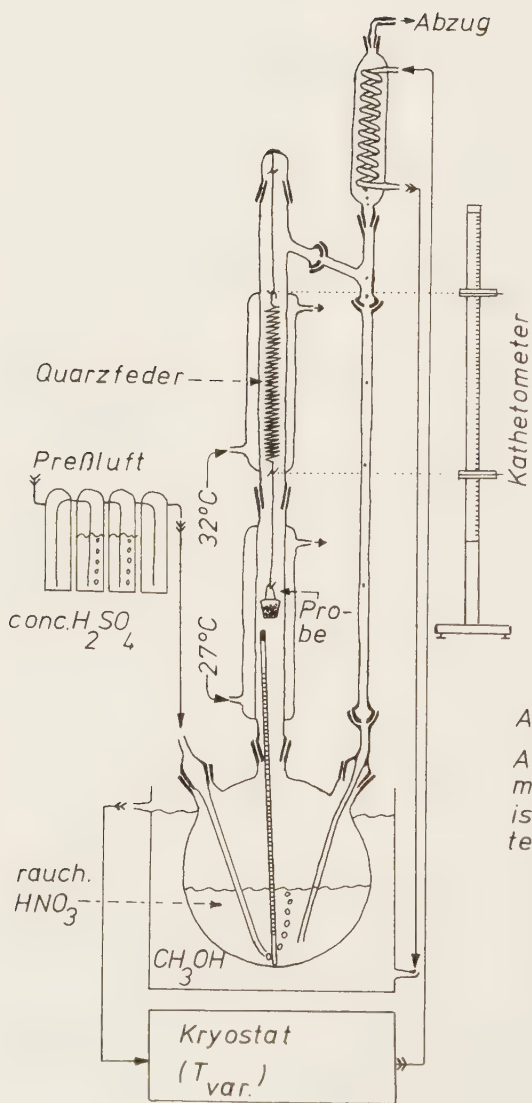


Abbildung 60
Apparatur zur Bestimmung der Einlagerungs-
isothermen von Salpetersäure in Graphit

Es wurden jeweils etwa 200 [mg] Graphit eingewogen. Die Eichung der Quarzfederwaage ergab eine Empfindlichkeit von 3,24 [mg/mm].

Zum Durchspülen des Reaktionsraums mit HNO_3 wurde Preßluft verwendet, die vorher zum Trocknen durch zwei mit konz. H_2SO_4 gefüllte Waschflaschen geleitet worden war. Bei merklicher Volumenzunahme der ersten Waschflasche wurde neue Schwefelsäure eingefüllt.

Die Konzentration der rauchenden Salpetersäure nahm im Laufe der Zeit ab; sie wurde durch Entnahme und Auswägen einer Probe, Verdünnen mit Wasser und Titration aliquoter Anteile mit n/10-NaOH-Lösung gegen Methylrot als Indikator bestimmt.

Nachteilig war die lange Zeit, die bis zum Konstantwerden der Gewichtszunahme bei gegebenem HNO_3 -Partialdruck verstrich. Es dauerte 4 bis 6 Tage, bis Gewichtskonstanz eintrat, d.h. bis der Partialdruck den Sättigungsdruck der Salpetersäure für die betreffende Temperatur erreicht hatte und der diesem Druck entsprechende Einlagerungsgrad vorlag. Die Meßreihen wurden deshalb nach zwei untersuchten Proben abgebrochen.

Ubbelohde gibt etwa 10 bis 15 Stunden für die Einstellung des Gleichgewichts an. Vielleicht ließe sich die Zeit bis zur Erreichung des Sättigungsdruckes durch eine noch höhere Strömungsgeschwindigkeit der Preßluft erhöhen, doch war diese schon recht stark eingestellt worden. Bei noch höherer Strömungsgeschwindigkeit wäre es schwierig, die Proben temperatur konstant zu halten, wenn man die niedrigen Temperaturwerte der Salpetersäure bedenkt, denn man müßte die Strömungsgeschwindigkeit konstant halten können. Es zeigte sich aber, daß der Preßluftdruck am Hahn schwankte.

Zur Kontrolle der Proben temperatur wurde ein Thermometer so

in den Salpetersäurekolben hineingestellt, daß das Quecksilbergeläß in den Probenraum ragte.

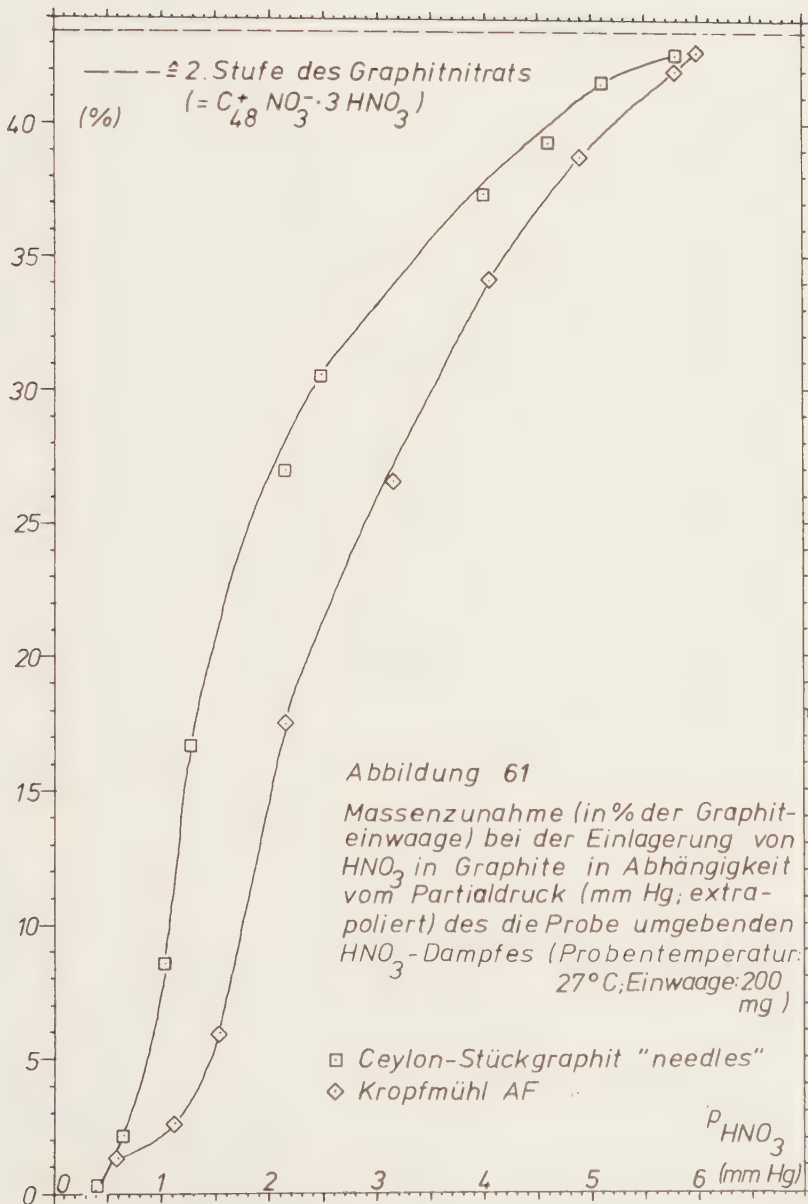
Das Kathetometer wurde auf die Hakenkrümmungen der Quarzfeder eingestellt und jeweils oben und unten abgelesen. Die Ablesungen erfolgten im Abstand von einigen Stunden, um das Konstantbleiben der Auslenkung beurteilen zu können.

Die HNO_3 -Partialdrucke für Temperaturen unter 0°C wurden aus Literaturwerten (100) graphisch extrapoliert. Der zu einem Meßpunkt gehörende Wert für p_{HNO_3} wurde dann anhand der Badtemperatur und der Salpetersäurekonzentration (durch Titration am Ende der Messung ermittelt) auf der graphischen Darstellung abgelesen. (Die HNO_3 -Konzentration lag zwischen 99,2 % und 96,5 %).

3.7.2. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 61 wiedergegeben. Ceylon-Stückgraphit "needles" zeigt im Bereich höherer Partialdrucke gegenüber dem Graphit "Kropfmühl AF" erhöhte Reaktivität in Bezug auf die Nitratbildung. Nur bei den kleinsten Partialdrucke kehrt sich das Bild um: Kropfmühl AF scheint einen kleineren Schwellenwert für das Einsetzen der Reaktion zu haben.

Bei Messung der Isobaren (konstanter HNO_3 -Partialdruck) bei verschiedener Probertemperatur könnte man die immer neue Einstellung des Dampfdruckgleichgewichts umgehen; es ist aber anzunehmen, daß sowohl in diesem Fall wie auch in den oben beschriebenen Meßreihen die Einstellung des Einlagerungsgleichgewichts die Ursache für den langsamen Reaktionsverlauf darstellt.



3.8. Versuche zur Einlagerung von CrO_3 in Graphit

Lalancette et al. (101) berichteten über die Darstellung der Einlagerungsverbindung von CrO_3 in Graphit durch Erhitzen der beiden Feststoffe unter vermindertem Druck bei 200°C .

Die Versuche wurden nach der angegebenen Vorschrift (101) ausgeführt durch Umsetzung von frisch hergestelltem CrO_3 mit dem Graphit "Kropfmühl 3000⁰" (10 [g] : 5 [g], d.h. CrO_3 im Überschuß; 200°C ; 48 [h]). Nach Waschen mit Salzsäure, Wasser und Aceton und Trocken (100°C) wurden vom Produkt Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer angefertigt ($\text{Cr-K}\alpha_1$; Mn-Filter).

Neben Graphitinterferenzen traten Reflexe auf, die nach längerem Suchen als Reflexe von Cr_3O_8 gedeutet werden konnten; d.h. es tritt keine Einlagerung auf, vielmehr verliert CrO_3 bei der Reaktionstemperatur Sauerstoff (beim Öffnen der Ampulle wurde ein Überdruck bemerkt). Zum gleichen Ergebnis kamen die Autoren einer späteren Veröffentlichung (102). Tabelle 29 bringt einen Vergleich der Debye-Scherrer-Reflexe:

Tabelle 29 Vergleich der d-Werte des Reaktionsproduktes mit den d-Werten von Cr_3O_8 (ASTM-Index 7-267), die Graphitreflexe des Reaktionsproduktes sind weggelassen

Produkt		Cr_3O_8		Produkt		Cr_3O_8	
(Å)	(Int.)	(Å)	(Rel. Int.)	(Å)	(Int.)	(Å)	(Rel. Int.)
11,43	(m)	11,8	(70)	3,35	(m)	3,34	(80)
6,15	(sschw)	6,19	(50)	3,19	(m)	3,21	(50)
5,77	(ssschw)	5,84	(50)	3,09	(m)	3,08	(80)
4,94	(sschw)	4,95	(20)	3,03	(schw)	2,95	(30)
4,47	(sschw)	4,49	(30)	2,81	(ssschw)	2,81	(20)
3,84	(schw)	3,88	(100)	2,65	(schw-m)	2,67	(30)
3,69	(m)	3,72	(70)	2,13	(schw-m)	2,13	(20)

Die "Einlagerungsverbindung" von CrO_3 in Graphit ist nach Angabe der Autoren (101) ein spezifisches Oxidationsmittel für die Umwandlung von primären Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden. Ebert et al. (102) wiesen nach, daß diese spezifische Oxidationswirkung auf primäre Alkohole auch für Cr_2O_8 gilt.

Die genannten Autoren (102) fanden, daß eine "echte" Einlagerungsverbindung von CrO_3 in Graphit mit der Formel $\text{C}_{13,8}\text{CrO}_{3,75}\text{H}$ bei der Umsetzung der beiden Reaktionspartner in siedendem Eisessig entsteht.

4. Zusammenfassung

1. Durch anodische Oxidation von Graphit in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ wurden die 1. und die 2. Stufe des Graphit-Trifluormethylsulfonats hergestellt. Aus Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer ergaben sich folgende Identitätsperioden in c-Richtung:
 $c = 8,038 \text{ [\AA]}$ für die 1. und $c/2 = 11,47 \text{ [\AA]}$ für die 2. Stufe.

Das Anion/Säure-Verhältnis der 1. Stufe wurde durch Auftriebsmessungen nach der elektrochemischen Oxidation bestimmt. Danach wäre die 1. Stufe als

$\text{C}_{24}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^- \cdot 1,43 \text{ CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zu formulieren, wenn man den bei Graphitsalzen meistens auftretenden Oxidationsgrad ($\text{C}_{24}^+ \dots$) zugrunde legt.

Die Messung des Chromatverbrauchs bei der Oxidation von Graphit zum Trifluormethylsulfonat ergab als Durchschnittswert den Oxidationsgrad $\text{C}_{25,8}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^- \dots$. Das Auftreten eines Knickpunktes in der Potentialkurve der Probe gegen eine Graphit-Bezugselektrode bei einem Oxidationsgrad von $\text{C}_{52}^+ \dots$ (2. Stufe) läßt bei Anwendung der Ergebnisse der Auftriebsmessungen für die 1. Stufe folgende Formulierung:

$\text{C}_{26}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 1,63 \text{ CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, möglich erscheinen.

Aus der Volumenerfüllung der Einlagerungsschicht ergab sich für die eingelagerte Säure eine "Dichte" von $2,05 \text{ [g/cm}^3\text{]}$; die Dichte der reinen Säure beträgt $1,72 \text{ [g/cm}^3\text{]}$.

2. Mehrere Natur- und Kunstgraphite wurden in einem kleinen Pt-Tiegel unter konz. H_2SO_4 bei konstanter Stromstärke anodisch oxidiert. Als Funktion des Oxidationsgrades wurde das Potential zwischen der Anode (Probe) und einer Bezugselektrode aus Pyrographit aufgezeichnet.

Bei der gewählten Anordnung ließen sich auch pulverförmige Graphite gut oxidieren.

Gut kristallisierte Graphite geben mehrere deutliche Stufen in den Potentialkurven. Bei dem der Oxidation zur 2. Stufe des Bisulfats entsprechenden Ladungsdurchgang tritt ein deutlicher Knickpunkt auf. Dieser Knickpunkt bleibt auch bei stärker gestörten Graphiten noch erhalten, doch rundet sich seine Form bei stärkerem Störungsgrad mehr und mehr ab.

Die anderen, dem Knickpunkt der 2. Stufe vorausgehenden Unstetigkeitsstellen der Potentialkurve verschwinden schon bei leichteren Gitterstörungen, wie sie z.B. durch Feinmahlung in Graphiten erzeugt werden können. Die Kurvengestalt ist gut reproduzierbar; jeder Graphit führt zu einer individuellen, einem Fingerabdruck zu vergleichenden Potentialkurve.

Stärker gestörte Graphite (z.B. die Graphite von Trieben und Kaisersberg) zeigen keine Unstetigkeitsstellen.

Bei Vollendung der 1. Stufe tritt keine Stufe auf; nach einer erheblichen Überoxidation über die 1. Stufe hinaus setzt unter Sauerstoffentwicklung ein steiler Potentialanstieg ein. Die Überoxidation ist (wenigstens zum größten Teil) umkehrbar.

Bei den sehr gut kristallisierten Graphiten konnten weitere Knickpunkte der 3. und der 4. Stufe zugeordnet werden; für weitere Unstetigkeiten wurde keine sinnvolle Interpretation gefunden. Eine Erklärung durch das Auftreten einer Mischstruktur von zwei Stufen schied nach einer überschlagsmäßigen Berechnung der zugehörigen Coulomb-Energien aus Stabilitätsgründen aus.

3. Verschiedene Graphite wurden mit Simons Reagenz ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in H_2SO_4) bei 80°C zu CO_2 oxidiert. Die Kinetik

dieser Reaktion wurde manometrisch verfolgt. Es gelang nicht, die Meßergebnisse nach Oberlin und Méring als Überlagerung von Zeitgesetzen 1. Ordnung mit verschiedenen Geschwindigkeiten für mehrere Graphitphasen zu deuten.

Neben dem Perfektionsgrad des Graphits spielt auch seine Teilchengröße eine entscheidende Rolle. Es ist bekannt, daß sehr stark gestörte Graphite (z.B. graphitisierte Ruße) nur äußerst langsam angegriffen werden, doch ergab sich, daß grobflockiger Graphit (Kropfmühl-Flinze) viel langsamer oxidiert wird als z.B. der recht stark gestörte, feinteilige Graphit von Kaisersberg. Siebfraktionen ein und desselben Graphits reagierten mit abnehmender Teilchengröße schneller, wobei die Extremwerte der Siebgrößen nicht weiter auseinander lagen als 0,025 [mm] und 0,4 [mm].

Es wurde ein kinetisches Modell entwickelt, ausgehend von der Annahme, daß die Oxidation vom Rand der Kohlenstoffschichten einsetzt. In der Ableitung wurde weiter zur Vereinfachung eine gleichmäßige Massenverteilung von Teilchen aller Radien zwischen zwei Extremradien angenommen. Diese Radien gehen mittelbar in die kinetische Gleichung ein und erlauben so die Berücksichtigung der Teilchengrößenverteilung. Dieses kinetische Modell konnte z.T. gut an die Meßkurven angepaßt werden.

4. Die CO_2 -Entwicklungsrate bei der Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure bei 25° , 40° und 80°C wurde konduktometrisch verfolgt. Der Oxidation zum Bisulfat ist eine langsame Totaloxidation zu CO_2 überlagert. Die Reaktion läuft am Anfang beschleunigt ab, erreicht ein Maximum und verläuft dann wieder langsamer. Gut kristallisierte Graphite werden viel langsamer oxidiert als stärker gestörte.

Durch Vergleich der maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten bei 25° und 40°C wurden die Aktivierungsenergien berechnet. Sie

liegen um so höher, je besser der Graphit kristallisiert ist (zwischen 116 [kJ/mol] C beim Flockengraphit Madagascar-Scale und 52,7 [kJ/mol] C bei dem gestörten Graphit von Kaisersberg).

5. Der zeitliche Verlauf der Wärmetönung bei der Oxidation von Graphiten mit Chromschwefelsäure wurde mit einem Mikrokalorimeter gemessen. Die Ableitung eines Umrechnungsverfahrens erlaubte es, die bis zu einem gegebenen Zeitpunkt insgesamt freigewordene Reaktionswärme aus den Meßdaten zu ermitteln.

Die Bildung des Graphit-Bisulfats ist nach 10 bis 20 [min] abgeschlossen. Sie macht sich bei den gut kristallisierten Flockengraphiten durch eine rasche Wärmeentwicklung am Anfang der Reaktion bemerkbar, der eine fast konstante, langsamere Wärmeabgabe (Bildung von CO_2) überlagert ist. Die Reaktionswärme für die Bildung des Bisulfats wurde durch Extrapolation ermittelt (Durchschnittswert 73,4 [kJ/mol] $\text{C}_{24}^{+..}$).

Bei den verschiedenen Graphiten traten signifikante Unterschiede für die der Bildung des Bisulfats überlagerte Wärmetönung auf. Diese Reaktionswärme entspricht der Bildung von CO_2 und ist bei den am stärksten gestörten Graphiten am größten. Ein Vergleich der Wärmetönungsraten für die CO_2 -Entwicklung und der CO_2 -Entwicklungsrate selbst führte zu überraschenden Unterschieden in der molaren Reaktionswärme für die Oxidation zu CO_2 , für die noch eine Erklärung fehlt.

6. Die gravimetrische Messung der Einlagerungsisothermen von HNO_3 wurde nur für zwei Graphite durchgeführt, da sich herausstellte, daß bis zur Konstanz eines Meßpunktes mehrere Tage vergehen.

7. Bei der Umsetzung von CrO_3 und Graphit in fester Phase entstand entgegen einer Literaturangabe keine Einlagerungsverbindung, sondern ein Gemisch von Graphit und Cr_3O_8 .

5. Literaturangaben

- (1) D.M.Donaldson u. J.M.Robertson, Proc.Roy.Soc. A 220, 157 (1953).
- (2) J.A.Bearden, Phys.Rev. 54, 198 (1938).
- (3) C.Fron del u. U.B.Marvin, Nature 214, 587 (1967).
- (4) R.E.Hanneman, H.M.Strong u. F.E.Bundy, Science 155, 995 (1967).
- (5) F.E.Bundy u. F.S.Kasper, J.Chem.Phys. 46, 3437 (1967).
- (6) K.Lonsdale, A.Min. 56, 333 (1971).
- (7) A.El-Goresy u. G.Donnay, Science 161, 363 (1968).
- (8) A.G.Whittaker u. P.L.Kintner, Science 165, 589 (1969).
- (9) J.R.Fryer, Preprints, p. 22, CARBON '76, Baden-Baden.
- (10) A.G.Whittaker u. G.M.Wolken, Science 178, 54 (1972).
- (11) G.E.Bacon, Acta Cryst. 1, 337 (1948).
- (12) C.A.Coulson, M.A.Herraez, M.Leal, E.Santos u. S.Senent, Proc.Roy.Soc. A 274, 461 (1963).
- (13) U.Hofmann u. D.Wilm, Z.Elektrochem. 42, 504 (1936).
- (14) H.P.Boehm u. U.Hofmann, Z.anorg.allg.Chem. 278, 58 (1955).
- (15) H.P.Boehm u. R.W.Coughlin, Carbon 2, 1 (1964).
- (16) G.M.Schwab u. K.Kirnreuther, Angew.Chem. 71, 220 (1959).
- (17) A.Taylor u. D.Laidler, Nature (London) 146, 130 (1940).
- (18) H.T.Hall, J.Chem.Educ. 38, 484 (1961).
- (19) R.Sappok, Chemie in unserer Zeit 5, 45 (1970).
- (20) A.Neuhaus, Angew.Chem. 66, 525 (1954).
- (21) J.Biscoe u. B.E.Warren, J.Appl.Phys. 13, 364 (1942).
- (22) K.A.Hofmann u. U.Hofmann, Chem.Ber. 59, 2433 (1926).
- (23) U.Hofmann et al., Z.anorg.allg.Chem. 255, 195 (1947).
- (24) H.P.Boehm, Farbe und Lack 79, 419 (1973).
- (25) H.P.Boehm, Z.anorg.allg.Chem. 297, 315 (1958).
- (26) G.Ruess u. W.Ruston, Monatsh.Chem. 78, 193 (1948).
- (27) S.Amelinckx, P.Delavignette u. M.Heerschap, Dislocations and Stacking Faults in Graphite, in "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 1, p. 1 (Herausgeber

- P.L.Walker, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, 1965).
- (28) S.Amelinckx, The direct observation of dislocations, in "Solid State Physics", supplement 6 (Herausgeber F.Seitz u. D.Turnbull, Verlag Academic Press Inc., New York & London, 1964).
- (29) W.Rüdorff, "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol. 1, p. 223 (Verlag Academic Press Inc., New York, 1959).
- (30) A.Clauss, R.Plass, H.P.Boehm u. U.Hofmann, Z.anorg.allg.Chem. 291, 205 (1957).
- (31) W.Scholz u. H.P.Boehm, Z.anorg.allg.Chem. 369, 327 (1964).
- (32) C.A.Cotton u. G.Wilkinson, "Anorganische Chemie", S. 279 (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1968).
- (33) W.Rüdorff u. G.Rüdorff, Z.anorg.allg.Chem. 253, 281 (1947).
- (34) W.Rüdorff u. G.Rüdorff, Chem.Ber. 80, 417 (1947).
- (35) L.B.Ebert, J.I.Brauman u. R.A.Huggins, J.Amer.Chem.Soc. 96, 7841 (1974).
- (36) R.J.Lagow, R.B.Badachhape, J.L.Wood u. J.L.Margrave, J.Amer.Chem.Soc. 96, 2628 (1974).
- (37) K.Fredenhagen u. G.Kadenbach, Z.anorg.allg.Chem. 158, 249 (1926).
- (38) W.Rüdorff, Angew.Chem. 71, 487 (1959).
- (39) W.Rüdorff, Wiener Chemikerzeitung 47, 172 (1944).
- (40) I.Pflugmacher, Dissertation, Univ. Heidelberg (1970).
- (41) W.Rüdorff, Chimia 19, 490 (1965).
- (42) W.Rüdorff, E.Schulze u. O.Rubisch, Z.anorg.allg.Chem. 282, 232 (1955).
- (43) R.C.Croft, J.appl.Chem. 2, 245 (1932).
- (44) R.C.Croft, Nature 172, 725 (1953).
- (45) R.C.Croft, Austral.J.Chem. 9, 184 (1956).
- (46) W.Rüdorff, E.Stumpp, W.SprieBler u. F.W.Siecke, Angew.Chem. 75, 130 (1963).
- (47) J.G.Hooley u. M.Bartlett, Carbon 5, 417 (1967).

- (48) W.Rüdorff u. R.Zeller,
Z.anorg.allg.Chem. 279, 182 (1955).
- (49) H.Seidel u. R.Juza, Angew.Chem. 74, 509 (1962).
- (50) J.G.Hooley, Carbon 8, 333 (1970).
- (51) A.Schmeckenbecher, Dissertation, Univ. Kiel (1953).
- (52) R.Juza, P.Schmidt, A.Schmeckenbecher u. P.Jönck,
Naturwiss. 42, 124 (1955).
- (53) W.Rüdorff, Z.anorg.allg.Chem. 245, 383 (1941).
- (54) A.Hérolde, Bull.Soc.Chim.France 1955, 999.
- (55) A.Hérolde, Compt.Rend. 239, 591 (1954).
- (56) W.Rüdorff, Z.anorg.allg.Chem. 254, 319 (1947).
- (57) H.Thiele, Z.anorg.allg.Chem. 206, 407 (1932).
- (58) G.R.Hennig, "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 1,
p. 125 ff. (Verlag Interscience Publishers Inc.,
New York, 1959).
- (59) W.Rüdorff u. U.Hofmann,
Z.anorg.allg.Chem. 238, 1 (1938).
- (60) C.Schafhäütl, J.prakt.Chem. 21, 155 (1840).
- (61) U.Hofmann u. A.Frenzel, Chem.Ber. 63, 1248 (1930).
- (62) U.Hofmann u. A.Frenzel,
Z.Elektrochem.angew.phys.Chem. 37, 613 (1931).
- (63) U.Hofmann u. A.Frenzel,
Z.Elektrochem.angew.phys.Chem. 40, 511 (1934).
- (64) W.Rüdorff u. F.W.Siecke, Chem.Ber. 91, 1348 (1958).
- (65) H.P.Boehm, Manuskript: "Vergleichende Untersuchungen
an Naturgraphiten verschiedener Kristallinität".
- (66) R.N.Haszeldine u. J.M.Kidd, J.Chem.Soc. 1954, 4228.
- (67) T.Gramstad u. R.N.Haszeldine, J.Chem.Soc. 1956, 173.
- (68) M.J.Bottomley, G.S.Parry, A.R.Ubbelohde u. D.A.Young,
J.Chem.Soc. 1963, 5675.
- (69) W.Rüdorff, Z.physikal.Chem. 45, 42 (1939).
- (70) S.Aronson, S.Lemont u. J.Weiner,
Inorg.Chem. 10, 1296 (1971).
- (71) J.O.Besenhard, Dissertation, TU München (1973).
- (72) L.C.F.Blackman, J.F.Mathews u. A.R.Ubbelohde,
Proc.Roy.Soc. A 258, 329 (1960).

- (73) A.R.Ubbelohde, "Threshold Effects in the Characterisation of Perfection of Graphite", 18^e Réunion de la Société de Chimie Physique, Paris (Juni 1968).
- (74) S.Aronson, C.Frishberg u. G.Frankl, Carbon 9, 715 (1971).
- (75) H.S.Harned u. W.J.Hamer, J.Amer.Chem.Soc. 57, 27 (1935).
- (76) S.Aronson, F.J.Salzano u. D.Bellafiore, J.Chem.Phys. 49, 434 (1968).
- (77) G.R.Hennig, J.Chem.Phys. 19, 922 (1951).
- (78) K.Bennewitz, Z.phys.Chem. 72, 202 (1910).
- (79) S.P.Miskidz'jan u. E.I.Vigraizer, J.appl.Chem.USSR 25, 1235 (1952).
- (80) H.P.Boehm, M.Eckel u. W.Scholz, Z.anorg.allg.Chem. 353, 236 (1967).
- (81) J.O.Besenhard u. H.P.Fritz, Z.anorg.allg.Chem. 416, 106 (1975).
- (82) W.Metz u. D.Hohlwein, Carbon 13, 87 (1975).
- (83) L.J.Simon, Compt.Rend. 177, 122 (1923).
- (84) M.Oberlin u. J.Méring, Compt.Rend. 253, 2549 (1961).
- (85) M.Oberlin u. J.Méring, Carbon 1, 471 (1964).
- (86) M.Oberlin, J.Rappeneau u. M.Yvars, Vortrag, 6th Biennial Conference on Carbon, Pittsburgh (1963).
- (87) J.Rappeneau, A.Fillatre u. M.Yvars, Bericht, Colloques Nationaux du CNRS (N^o 24), Physicochimie du Noir de Carbone, Mulhouse (1963).
- (88) G.Terrière, A.Oberlin u. J.Méring, Carbon 5, 431 (1967).
- (89) M.Oberlin, J.Rappeneau u. M.Yvars, Carbon 1, 481 (1964).
- (90) C.H.Greenewalt, Ind.Engg.Chem. 17, 523 (1925).
- (91) H.P.Boehm, Privatmitteilung
- (92) J.M.Thomas, in "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 1, p. 121 (Herausgeber P.L.Walker, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, 1965).
- (93) G.R.Hennig, Proceedings, 5th Biennial Conference on Carbon (1961), Vol. 1, p. 143 (Verlag Pergamon Press, Oxford, 1962).

- (94) M.Oberlin, Privatmitteilung
- (95) J.Meyer u. V.Stateczny,
Z.anorg.allg.Chem. 122, 1 (1922).
- (96) L.F.Gilbert, H.Buckley u. I.Masson,
J.Chem.Soc. 121, 1934 (1922).
- (97) A.L.Raymond u. H.M.Winegarden,
J.biol.Chem. 74, 189 (1927).
- (98) A.Trapeznikov u. M.Lipetz,
Acta physicochim.USSR 22, 13 (1947).
- (99) A.R.Ubbelohde, Proc.Roy.Soc. A 304, 25 (1968).
- (100) "International Critical Tables", Vol. 3, p. 304
(Herausgeber National Academy of Sciences, Verlag
McGraw-Hill Book Co., New York, 1928).
- (101) J.M.Lalancette, G.Rollin u. P.Dumas,
Can.J.Chem. 50, 3058 (1972).
- (102) L.B.Ebert, R.A.Huggins u. J.I.Brauman,
Carbon 12, 199 (1974).

Lebenslauf

- 28.11.1940 in Oppeln (Oberschlesien) geboren als
1. Kind des Polizeibeamten Günther Horn
und seiner Ehefrau Irene, geb. Langer
- 1947 - 1955 Besuch der Helmholtz-Grundschule,
1955 - 1959 Besuch der gleichnamigen Oberschule
in Leipzig
- August 1959 - Tätigkeit beim "VEB Geophysik Leipzig"
Oktober 1960 als Meßgehilfe im Außendienst
- Oktober 1960 - Beschäftigung als Bauhilfsarbeiter im
März 1961 Tiefbau beim "VEB Bau- und Montagekom-
binat" in Freital bei Dresden
- März 1961 - Nach Übersiedlung in die Bundesrepublik
Oktober 1961 (Ludwigshafen am Rhein) Besuch des
Staatl. Naturwiss. Gymnasiums in Speyer,
Ergänzungsprüfung zum Abitur
- Wintersemester Immatrikulation an der Ruprecht-Karl-
1961/1962 Universität Heidelberg (Fach Biologie), ab
- Sommersemester Studium der Chemie in Heidelberg
1962
- Januar 1967 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Februar 1969 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- März 1969 - Diplomarbeit in Heidelberg unter Anleitung
September 1970 von Privatdozent Dr. A. Mannschreck, Thema:
" ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen
und Versuche zur Darstellung von bicycli-
schen Diaziridinen"
- November 1970 - Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissen-
Oktober 1974 schaftlichen Assistenten am Institut für
Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-
Universität München
- November 1974 - Wissenschaftliche Hilfskraft am gleichen
Juli 1976 Institut; neben der Tätigkeit als Assistent
oder wiss. Hilfskraft Ausführung der
Doktorarbeit im Arbeitskreis von Herrn
Prof. Dr. H.P. Boehm
- 3.8.1973 Eheschließung mit Frl. Eva-Maria Seybold
aus München

